

# THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES  
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

**CAMEO Mireille**

---

**1<sup>re</sup> THÈSE.** — Contribution à l'étude des constantes optiques de liquides absorbants dans l'infrarouge.

**2<sup>e</sup> THÈSE.** — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.  
**Relations de Kramers Kronig.**

---

Soutenues le 15 décembre 1964 devant la Commission d'examen.

---

M. R. LUCAS

*Président*

M. J. LECOMTE

M. R. LENNUIER

} *Examineurs*

---

Editions de la Revue d'Optique théorique et instrumentale

3 et 5, boulevard Pasteur — 165, rue de Sèvres

PARIS (15<sup>e</sup>)

1966



Digitized by the Internet Archive  
in 2026

# FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

*Nom du Candidat : CAMEO*

*Prénom : Mireille*

*Date de la soutenance : 15 Décembre 1964*

*Numéro d'ordre : Série A, 4411, N° 5259*

1

**CAMEO (Mireille).** — Contribution à l'étude des constantes optiques de liquides absorbants dans l'infrarouge. — *Paris*, Editions de la Revue d'Optique, 1966, 47 p.

*Th. Sc. Phys. Paris, 1964, Série A, 4411, N° 5259.*

2

**CAMEO (Mireille).** — Contribution à l'étude des constantes optiques de liquides absorbants dans l'infrarouge. — *Paris*, Editions de la Revue d'Optique, 1966, 47 p.

*Th. Sc. Phys. Paris, 1964, Série A, 4411, N° 5259.*

3

**CAMEO (Mireille).** — Contribution à l'étude des constantes optiques de liquides absorbants dans l'infrarouge. — *Paris*, Editions de la Revue d'Optique, 1966, 47 p.

*Th. Sc. Phys. Paris, 1964, Série A, 4411, N° 5259.*

4

**CAMEO (Mireille).** — Contribution à l'étude des constantes optiques de liquides absorbants dans l'infrarouge. — *Paris*, Editions de la Revue d'Optique, 1966, 47 p.

*Th. Sc. Phys. Paris, 1964, Série A, 4411, N° 5259.*



# THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES  
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

CAMEO Mireille

---

**1<sup>re</sup> THÈSE.** — Contribution à l'étude des constantes optiques de liquides absorbants dans l'infrarouge.

**2<sup>e</sup> THÈSE.** — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.  
Relations de Kramers Kronig.

---

Soutenues le 15 décembre 1964 devant la Commission d'examen.

---

|                |                     |
|----------------|---------------------|
| M. R. LUCAS    | <i>Président</i>    |
| M. J. LECOMTE  | } <i>Examineurs</i> |
| M. R. LENNUIER |                     |

---

Editions de la Revue d'Optique théorique et instrumentale

3 et 5, boulevard Pasteur — 165, rue de Sèvres

PARIS (15<sup>e</sup>)

1966

# FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

## PROFESSEURS

Doyen ..... M. ZAMANSKY

|                                 |                                              |                                    |                                                   |
|---------------------------------|----------------------------------------------|------------------------------------|---------------------------------------------------|
| G. JULIA .....                  | T Analyse supérieure et algèbre supérieure.  | MARECHAL .....                     | T Optique théor. et Appli.                        |
| PRENANT .....                   | T Anatomie et Histologie comparée.           | KIRRMANN .....                     | T Théories chimiques.                             |
| GRASSÉ .....                    | T Evolution des êtres organisés.             | CHADEFAUD .....                    | T Botanique.                                      |
| PREVOST .....                   | T Chimie organique.                          | M <sup>lle</sup> LE BRETON .....   | T Physiol. de la Nutrit.                          |
| WYART .....                     | T Minéralo. et Cristal.                      | LELONG .....                       | T Application de l'analyse à la géométrie.        |
| TEISSIER .....                  | T Zoologie.                                  | DEVILLERS .....                    | T Anatomie et Hist. Compar.                       |
| MANGENOT .....                  | T Biol. Végét. (Orsay).                      | EHRESMANN .....                    | T Topologie Algébrique.                           |
| AUGER .....                     | T Physique quantique et relativité.          | FRANCON .....                      | T Physique (SPCN).                                |
| MONNIER .....                   | T Physiologie générale.                      | GLANGEAUD .....                    | T Géographie Phys. et Géol.                       |
| PIVETEAU .....                  | T Paléontologie.                             | GODEMENT .....                     | T Mathématiques (MGP).                            |
| ROCARD .....                    | T Physique (ENS).                            | PISOT .....                        | T Tech. Math. de la Phys.                         |
| CARTAN .....                    | T Mathématiques (ENS).                       | ROCH .....                         | T Géologie.                                       |
| LAFFITTE .....                  | T Chimie générale.                           | SCHATZMANN .....                   | T Astrophysique.                                  |
| FAVARD .....                    | T Géométrie supérieure.                      | TERMIER .....                      | T Géologie générale.                              |
| COULOMB .....                   | T Physique du globe.                         | ZAMANSKY .....                     | T Mathématiques générales.                        |
| M <sup>lle</sup> COUSIN .....   | T Biol. animale (SPCN).                      | LENNUIER .....                     | T Physique (MGP).                                 |
| CHRETIEN .....                  | T Chimie minérale.                           | RIZET .....                        | T Génétique (Orsay).                              |
| DRACH .....                     | T Zoologie.                                  | ROUTHIER .....                     | T Géologie appliquée.                             |
| KASTLER .....                   | T Physique (ENS).                            | M <sup>me</sup> TONNELAT .....     | T Physique théorique.                             |
| EPHRUSSI .....                  | T Génétique.                                 | DIXMIER .....                      | T Mathématiques (MPC).                            |
| RIVIERE .....                   | T Géol. SPCN et Sédimentologie (Orsay).      | SOUCHAY .....                      | T Chimie générale.                                |
| GAUTHERET .....                 | T Biologie Vég. (PCB).                       | AIGRAIN .....                      | T Electrotechnique gén.                           |
| LUCAS R. ....                   | T Recherches Physiques.                      | BRUSSET .....                      | T Chimie systématique.                            |
| THOMAS A. ....                  | T Biologie cellulaire.                       | M. LEVY .....                      | T Physique théorique des hautes énergies (Orsay). |
| ARNULF .....                    | T Optique appliquée.                         | M <sup>me</sup> CHAIX .....        | T Chimie biologique.                              |
| MORAND .....                    | T Physique Enseignement.                     | M <sup>me</sup> HUREL-PY .....     | T Biologie végét. (PCB).                          |
| SOLEILLET .....                 | T Physique (PCB).                            | PIAUX .....                        | T Chimie (MPC).                                   |
| FORTIER .....                   | T Mécanique Exp. des Fluides.                | BRUN .....                         | T Mécanique théorique des fluides.                |
| PETIT .....                     | T Biologie maritime.                         | LEDERER .....                      | T Chimie biolog. (Orsay).                         |
| QUENEY .....                    | T Météor. et dynamique atmosphérique.        | M <sup>me</sup> DUBREIL .....      | T Mathématiques (Agrég.).                         |
| GALLIEN .....                   | T Embryologie.                               | M <sup>me</sup> LELONG .....       | T Mathématiques II (ENS).                         |
| EICHHORN .....                  | T Botanique.                                 | BELLAIR .....                      | T Géologie (SPCN).                                |
| DE CUGNAC .....                 | T Biologie Vég. (SPCN).                      | COTTE .....                        | T Physique électricité.                           |
| M <sup>lle</sup> CAUCHOIS ..... | T Chimie Physique.                           | DUBOIS J. E. ....                  | T Chimie organique.                               |
| THELLIER .....                  | T Physique du globe.                         | LAMOTTE .....                      | T Zoologie (ENS).                                 |
| L'HERITIER .....                | T Biol. générale (Orsay).                    | MICHEL A. ....                     | T Chimie minérale (Orsay).                        |
| GRIVET .....                    | T Radioélectricité (Orsay).                  | OLMER .....                        | T Energétique générale.                           |
| PONCIN .....                    | T Mécanique générale.                        | ROUAULT .....                      | T Electricité (Orsay).                            |
| DUBREIL .....                   | T Arithm. et Théorie des Nombres.            | GAUTHIER .....                     | T Mécanique appliquée.                            |
| QUELET .....                    | T Chimie organique.                          | BARCHIEWITZ .....                  | T Chimie Physique.                                |
| CAGNIARD .....                  | T Géophysique appliquée.                     | BROSSEL .....                      | T Physique atomique.                              |
| CHAMPELIER .....                | T Chimie macromolécul.                       | BUSER .....                        | T Physiologie comparée.                           |
| CUVILLIER .....                 | T Micropaléontologie.                        | CAMUS .....                        | T Physiologie Vég. (Orsay).                       |
| JUNG .....                      | T Géologie.                                  | CASTAING .....                     | T Physique II Thermo (Orsay).                     |
| TRILLAT .....                   | T Microscopie et diffraction électro.        | CURIEN .....                       | T Minéralo. et cristallog.                        |
| WIEMANN .....                   | T Chimie organ. et struc.                    | MOYSE .....                        | T Physiol. Végét. (Orsay).                        |
| JACQUINOT .....                 | T Spectroscopie et Phys. céleste (Orsay).    | NOIROT .....                       | T Evolution des Etres Org.                        |
| VASSY .....                     | T Physique de l'Atmosph.                     | PANNETIER .....                    | T Chimie générale.                                |
| DESTOUCHES .....                | T Théories Physiques.                        | POSSOMPES .....                    | T Zoologie.                                       |
| AMIEL .....                     | T Chimie générale.                           | PULLMANN .....                     | T Chimie quantique.                               |
| HOCART .....                    | T Minéralo. et Cristallog.                   | TEILLAC .....                      | T Physique Nucl. et Radioactivité (Orsay).        |
| J. P. MATHIEU .....             | T Physique Optique.                          | TONNELAT .....                     | T Biol. Physico-chim. (Orsay).                    |
| COUTEAUX .....                  | T Zoologie.                                  | VILLE .....                        | T Econométrie.                                    |
| MAY .....                       | T Zoologie (Orsay).                          | WILLEMART .....                    | T Chimie PCB.                                     |
| CHOQUET .....                   | T Théorie des fonctions et Topologie.        | DODE .....                         | T Chimie (Orsay).                                 |
| FELDMANN .....                  | T Biologie végét. marine.                    | FREYMANN .....                     | T Recherches Physiques.                           |
| GUINIER .....                   | T Physique des Solides (Orsay).              | GUINOCHE .....                     | T Biol. Vég. SPCN (Orsay).                        |
| JOST .....                      | T Physiologie comparée.                      | ROLLET .....                       | T Chimie minérale.                                |
| FORTET .....                    | T Calcul des Probabilités et Phys. mathémat. | M <sup>lle</sup> JOSIEN .....      | T Chimie SPCN.                                    |
| SCHWARTZ .....                  | T Calcul diff. et Intégral.                  | CHEVALLEY .....                    | T Géométrie algéb. et théorie des groupes.        |
| CHOUARD .....                   | T Physiologie végétale.                      | ARNOULT .....                      | T Electronique (Orsay).                           |
| MALAVARD .....                  | T Aviation (Tech. Aeron.).                   | CHAPPELLE .....                    | T Physique I (Orsay).                             |
| BRELOT .....                    | T Calcul diff. et Intégr.                    | DELANGE .....                      | T Mathématiques I (Orsay).                        |
| NORMANT .....                   | T Synthèse organique.                        | DENY .....                         | T Mathématiques Gén. (Orsay).                     |
| BENARD .....                    | T Chimie minérale.                           | GERMAIN .....                      | T Mécanique théor. des fluides.                   |
| BUVAT .....                     | T Botanique (ENS).                           | LUCAS G. ....                      | T Géologie.                                       |
| DUGUE .....                     | T Statistiques Mathém.                       | ALLARD .....                       | T Chimie Physique.                                |
| SOULAIRAC .....                 | T Psychophysiologie.                         | BERTHELOT .....                    | T Phys. des particules Fondamentales (Orsay).     |
| ULRICH .....                    | T Physiol. Vég. Appliq.                      | BRICARD .....                      | T Météor. et Physique de l'Atmosphère.            |
|                                 |                                              | M <sup>me</sup> ALBE-FESSARD ..... | T Psycho-physiol.                                 |
|                                 |                                              | FRIEDEL .....                      | T Physique des solides (Orsay).                   |

(suite en dernière page)

# CONTRIBUTION À L'ÉTUDE DES CONSTANTES OPTIQUES DE LIQUIDES ABSORBANTS DANS L'INFRAROUGE

par M<sup>me</sup> Mireille CAMEO

## INTRODUCTION

La mesure des constantes optiques présentait des difficultés certaines, dans l'infrarouge, surtout lorsque, quittant les régions transparentes, on abordait des zones d'absorption.

La variation de ces constantes caractérise la dispersion de la lumière par la matière. C'est un phénomène bien connu, caractérisé par un changement de la vitesse de propagation de l'onde (vitesse de phase) et par une diminution de son intensité, lors de la traversée de tout milieu matériel. Ceci conduit à la définition d'un indice complexe, composé de l'indice réel de réfraction, lié à la vitesse de propagation de l'onde lumineuse, et de l'indice d'absorption qui caractérise la diminution de l'intensité de cette onde et dont la valeur s'annule dans les zones de transparence.

Ces deux indices qui constituent les constantes optiques des milieux matériels, sont les seules caractéristiques de l'onde transmise, mais aussi de l'onde réfléchie. Cette onde réfléchie s'avère plus facile à étudier lorsque l'absorption devient trop importante. Nous nous proposons d'obtenir les constantes optiques de certains milieux matériels à partir de mesures de réflexion.

Ce travail comprendra quatre parties distinctes.

La première partie comportera toute une série de définitions et l'exposé des résultats que permet d'obtenir la théorie classique, ainsi que son application à notre cas particulier.

La deuxième partie sera plus particulièrement consacrée aux diverses méthodes de mesure des constantes optiques et nous insisterons sur toutes les méthodes par réflexion.

La troisième partie, divisée elle-même en deux chapitres, traitera de nos mesures expérimentales. Dans le premier chapitre, nous décrirons l'appareillage, le mode opératoire et le principe d'une méthode simple et nouvelle de mesure du pouvoir réflecteur d'une substance liquide. Puis nous parlerons du processus de calcul et nous étudierons les causes et les valeurs des erreurs. Le deuxième chapitre comportera le simple exposé des valeurs expérimentales  $n$  et  $\kappa$ , obtenues au cours de nos mesures pour diverses substances.

La quatrième partie sera, tout d'abord, consacrée à l'étude comparative de la validité des formules de Ketteler et Helmholtz à partir de nos mesures expérimentales et ensuite à la mesure des largeurs de bande et des intensités.

## PREMIÈRE PARTIE

1. **Quelques définitions.** — Nous considérerons le cas simple de la lumière représentée par une onde plane monochromatique, de pulsation  $\omega$ , de fréquence  $\nu$  et nous caractériserons plus tard cette fréquence par son nombre d'ondes  $\nu$  en  $\text{cm}^{-1}$  avec la relation  $\nu' = \nu c$ . Cette onde se propage dans le vide à une vitesse de phase constante.

L'indice de réfraction d'une substance est le rapport de cette vitesse de phase dans le vide à la vitesse de phase dans le milieu étudié, soit  $N = c/u$ ,  $c$  étant la vitesse dans le vide et  $u$  la vitesse dans le milieu.

L'équation de propagation admet, dans le milieu matériel, des solutions correspondant à des ondes polarisées rectilignement et, si on choisit l'axe des  $z$  comme sens de propagation, on peut représenter cette onde, en quantité complexe, par la fonction

$$s = s_0 \exp \left[ i \omega \left( t - \frac{z}{u} \right) \right] = s_0 \exp \left[ i \omega \left( t - \frac{N z}{c} \right) \right].$$

La constante  $N$  ne sera pas, dans le cas général, une quantité réelle, puisqu'elle doit caractériser non seulement une variation de la vitesse de l'onde, mais aussi la diminution de l'intensité de cette onde lors de la traversée du milieu matériel.

Nous posons  $N = n - i \kappa$ ,  $n$  et  $\kappa$  étant des grandeurs réelles. Ceci nous permet d'écrire

$$s = s_0 \exp \left[ i \omega \left( t - \frac{n z}{c} + i \frac{\kappa}{c} z \right) \right] = s_0 \exp \left( - \omega \frac{\kappa}{c} z \right) \exp \left[ i \omega \left( t - \frac{n z}{c} \right) \right].$$

L'amplitude, maintenant proportionnelle à  $\exp(-\omega \kappa z/c)$ , diminue au fur et à mesure de la propagation de l'onde. Ce phénomène correspond bien à une absorption et la constante  $\kappa$  s'appellera l'« indice d'absorption ».

L'intensité diminuera proportionnellement au carré de l'amplitude, c'est-à-dire, en fonction de  $\exp(-2 \omega \kappa z/c)$  ou, en remplaçant la pulsation par le nombre d'ondes, selon  $\exp(-4 \pi \kappa \nu z)$ .

Nous avons ainsi la relation suivante entre le coefficient d'absorption habituel et l'indice d'absorption

$$(1) \quad k = 4 \pi \kappa \nu.$$

L'intensité totale d'une bande se définit comme l'intégrale, dans tout le domaine spectral occupé par la bande, du coefficient d'absorption, soit

$$(2) \quad A = \int_{\Delta \nu} k \, d\nu = \int_{\Delta \nu} 4 \pi \kappa \nu \, d\nu.$$

Ainsi se trouve reliée l'intensité d'une bande à l'indice d'absorption de la substance.

Dans le cas où l'indice d'absorption s'annule, l'équation de propagation devient

$$s = s_0 \exp \left[ i \omega \left( t - \frac{n z}{c} \right) \right],$$

où  $n$ , constante réelle, sera l'indice de réfraction réel des substances transparentes et il n'y a plus d'absorption.

Lorsque l'onde lumineuse, provenant d'un milieu transparent (le vide, par

exemple), passe dans un milieu d'indice différent, une partie de cette onde est réfléchie. Des conditions aux limites, entre le milieu matériel et le vide, permettent de définir un facteur de réflexion qui caractérise l'amplitude de l'onde réfléchie.

Cette amplitude complexe, dans le cas général et pour une incidence normale, s'écrit  $\mathcal{R} = (N - 1)/(N + 1)$ . Elle dépend uniquement des constantes optiques du milieu absorbant.

Le facteur de réflexion ou pouvoir réflecteur  $R$ , qui correspond à l'intensité de l'onde réfléchie, est une quantité réelle égale au produit de l'amplitude par sa quantité conjuguée :

$$(3) \quad R = \mathcal{R} \mathcal{R}^* = \frac{N - 1}{N + 1} \frac{N^* - 1}{N^* + 1} = \frac{(n - 1)^2 + \kappa^2}{(n + 1)^2 + \kappa^2}.$$

Jusqu'à présent, nous avons seulement caractérisé le milieu diélectrique par son indice de réfraction complexe, mais nous n'avons fait aucune hypothèse atomique ou moléculaire laissant prévoir le comportement de cette constante.

En fait, quand un faisceau de lumière monochromatique rencontre un milieu matériel, son effet principal est d'induire une polarisation électrique  $\vec{P}$ , qui varie périodiquement dans le temps avec la même fréquence que celle de l'onde incidente. Cette polarisation est due, à l'échelle atomique, à la création de dipôles oscillants formés d'un certain nombre de particules, qui peuvent être soit des électrons, soit des atomes ou des ions, soit des molécules ou groupement moléculaires. Tous ces dipôles émettent, à leur tour, des ondes secondaires, qui interfèrent entre elles et avec l'onde incidente. Ces ondes donnent lieu à la propagation dans le milieu d'une onde résultante unique qui possède la même fréquence que l'onde incidente mais une vitesse de phase modifiée. Cette vitesse de phase, donc aussi l'indice de réfraction, est liée, non seulement à la fréquence de l'onde incidente, mais aussi aux fréquences propres des oscillateurs.

Nous pouvons définir ainsi la dispersion comme le phénomène de variation de l'indice complexe de réfraction d'un milieu en fonction de la fréquence de l'onde électromagnétique incidente et des fréquences propres des oscillateurs constituant la substance.

**2. Théories de la dispersion.** — Avant la découverte de ce qui s'est appelé à cette époque la dispersion anormale, on cherchait à représenter, d'une façon simple, la continuité avec laquelle croissait l'indice de réfraction (réel des substances transparentes) quand diminuait la longueur d'onde. Il y avait ainsi un certain nombre de formules empiriques, qui rendaient compte quantitativement du phénomène, mais ne cherchaient pas à l'expliquer (exemple, formule de Cauchy).

Sellmeier [4], le premier, fait découler l'explication de la dispersion de l'hypothèse de vibrations dans les atomes, vibrations causées par les ondes lumineuses, les atomes ayant leurs fréquences propres de vibrations et il donnait

$$n^2(\nu) - 1 = \sum_i \frac{D_i \nu_i^2}{\nu_i'^2 - \nu^2}.$$

C'était la première formule qui permettait l'introduction des fréquences propres d'une substance.

Mais cette expression, valable lorsqu'on se place loin des régions de résonance,

ne représente plus correctement les faits toutes les fois que l'on s'approche des fréquences propres.

Il s'agissait d'établir des formules qui, loin des fréquences propres, s'assimilent à la précédente et restent définies dans les domaines de résonance.

*1. Formules classiques.* — Pour lever cette indétermination divers auteurs proposèrent, à peu près à la même époque, des formules similaires.

Tout d'abord, Helmholtz [2] par une théorie mécanique, puis Ketteler [3] à partir de la théorie électromagnétique établissaient des formules à peu près semblables bien connues sous le nom de leurs auteurs et que nous écrirons tout à l'heure.

Le système oscillant était constitué d'un électron ou d'un ensemble d'électrons, possédant des fréquences d'oscillations propres, supposées harmoniques, mis en mouvement par l'onde électromagnétique.

Peu après, Drude [4] et Lorentz [5] arrivaient à des équations similaires.

Cet ensemble de résultats [2 à 5], valable pour des substances très différentes, constitue ce qu'il est convenu d'appeler la théorie classique de la dispersion. Elle permet d'exprimer les constantes optiques en fonction de caractéristiques microscopiques de la molécule ou de l'atome.

On obtient une telle formule en considérant que la substance est composée d'oscillateurs harmoniques, sur lesquels agit le champ de l'onde incidente et en tenant compte de l'amortissement de leur mouvement

$$(4) \quad N^2 - 1 = \sum_i \frac{\bar{N}_i f_i q_i^2}{\varepsilon_0 m_i 4 \pi^2 c^2 (\nu_i^2 - \nu^2 + i \Gamma'_i \nu)} ;$$

$\bar{N}_i$ ,  $f_i$ ,  $q_i$  et  $m_i$  caractérisent les oscillateurs.  $\bar{N}_i f_i$  est proportionnel à leur nombre,  $q_i$  correspond à leur charge et  $m_i$  à leur masse.

Cette formule ne tient compte que du champ incident qui agit sur l'ensemble des oscillateurs, mais néglige le champ supplémentaire créé par chaque oscillateur sur ses voisins. Donc, elle ne serait valable que pour des gaz parfaits, milieu dans lequel chaque molécule se trouve très éloignée de ses voisines.

Dans le cas général, et pour les liquides en particulier, il faut évaluer le champ réel. Le problème du calcul de ce champ reste, encore à l'heure actuelle, une des questions les plus ardues de la polarisation diélectrique. Diverses théories, déjà anciennes, permettent de donner des solutions précises pour des cas bien particuliers [7 à 10] et on trouve ces problèmes résumés dans un certain nombre de livres [11 à 13] ; mais il s'agit toujours d'approximations plus ou moins correctes.

En principe, les méthodes de calcul de ce champ reviennent à isoler une particule centrale, à trouver une moyenne appropriée de l'influence sur cette particule de toutes les autres et à rendre enfin cette solution homogène, en écrivant que toutes les particules de l'entourage doivent posséder les mêmes propriétés moyennes et le même comportement que la particule considérée.

Nous admettrons l'approximation la plus simple. La substance est uniformément polarisée (diélectrique homogène) et chaque particule occupe une cavité sphérique. Dans ce cas, le champ effectif est égal à  $E_{\text{eff.}} = E + (4/3) P$ ,  $P$  étant la polarisation de la substance.

On peut alors démontrer que la formule précédente reste valable en utilisant des constantes différentes et, en particulier, les fréquences propres ne sont pas les mêmes dans les deux cas.

Nous pouvons donc écrire, en séparant dans la formule (4) les parties réelle et imaginaire,

$$n^2 - \kappa^2 = 1 + \sum_i \frac{\bar{N}_i f_i q_i^2}{\varepsilon_0 m_i 4 \pi^2 c^2} \frac{v_i^2 - v^2}{(v_i^2 - v^2)^2 + \Gamma_i'^2 v^2},$$

$$2 n \kappa = \sum_i \frac{\bar{N}_i f_i q_i^2 \Gamma_i' v}{\varepsilon_0 m_i 4 \pi^2 c^2 [(v_i^2 - v^2)^2 + \Gamma_i'^2 v^2]}$$

qui constituent les formules classiques sous leur forme la plus générale.

Nous allons maintenant considérer une vibration propre bien déterminée  $v_0$  suffisamment éloignée des autres. Ceci nous permet d'écrire

$$(5) \quad n^2 - \kappa^2 = n_\infty^2 + \frac{D v_0^2 (v_0^2 - v^2)}{(v_0^2 - v^2)^2 + \Gamma^2 v_0^2 v^2}, \quad 2 n \kappa = \frac{D v_0^2 \Gamma v_0}{(v_0^2 - v^2)^2 + \Gamma^2 v_0^2 v^2}.$$

La constante  $n_\infty^2$  tient compte de la contribution de l'indice de toutes les bandes autres que la vibration étudiée.

De telles formules peuvent s'utiliser, aussi bien à l'état liquide qu'à l'état gazeux, à condition de poser

$$(D v_0^2)_{\text{liq.}} = (D v_0^2)_{\text{gaz}} \left( \frac{n_\infty^2 + 2}{3} \right)^2, \quad (v_0^2)_{\text{liq.}} = (v_0^2)_{\text{gaz}} - (D v_0^2)_{\text{liq.}} \frac{1}{n_\infty^2 + 2}$$

dans le cas de l'approximation de Lorentz.

Les relations auxquelles on aboutit, avec les suppositions faites, apparaissent valables à l'intérieur même des bandes de vibration à condition que celles-ci ne se superposent pas et qu'elles ne correspondent pas à des vibrations en résonance.

**2. Autres théories.** — Les expressions précédentes laissent supposer que les fréquences agissent indépendamment, pour donner leur contribution à la valeur de l'indice, ce qui n'est évidemment pas absolument vrai mais reste une approximation valable dans l'infrarouge pour des bandes éloignées les unes des autres.

Cette observation est à l'origine des formules que proposèrent, presque simultanément, Kramers [15] et Kronig [16]. La relation, bien connue sous le nom de leurs auteurs, présente un double intérêt. Tout d'abord son extrême généralité permet de l'appliquer à un grand nombre de phénomènes physiques. Ensuite elle relie par une fonction mathématique la valeur d'un des indices à la variation de l'autre en fonction de la fréquence. Ainsi, à partir d'une seule mesure physique, peut-on obtenir la valeur des deux constantes.

Notre méthode, comme nous le montrerons, comporte deux mesures physiques et ne nécessite donc pas l'emploi d'une telle relation.

La théorie classique ne permet pas d'explicitier entièrement les constantes qui interviennent dans les formules. Aussi, lorsqu'on veut étudier plus particulièrement les moments de transitions ou les largeurs de niveaux par exemple, doit-on faire appel à une théorie qui puisse rendre mieux compte des phénomènes physiques et, ainsi que dans les autres branches de la physique moléculaire, on utilise la représentation quantique ou semi-quantique des phénomènes.

Ces théories aboutissent à des formules similaires à celles proposées par la théorie classique et deviennent très utiles lorsqu'on veut examiner les transitions dans les molécules gazeuses simples, diatomiques ou triatomiques. L'on peut, dans ce cas, étudier la dispersion à l'intérieur des raies de vibration-rotation d'une bande donnée (cf. Legay). De telles relations s'avèrent inutiles dans notre cas particulier.

3. Nous avons donc admis que les formules de Ketteler et Helmholtz, telles que nous les avons écrites, rendent compte avec assez de précision du phénomène de dispersion dans les substances liquides. D'ailleurs, dans la quatrième partie, nous avons comparé les courbes expérimentales  $2n\kappa$  et  $n^2 - \kappa^2$  aux courbes théoriques et observé un bon accord.

Ces formules permettent d'introduire certaines constantes physiques. Tout d'abord  $\nu_0$ , qui correspond au maximum de la courbe  $2n\kappa\nu$ , coïncide avec la fréquence fondamentale de vibration à l'état liquide de la bande étudiée.

La constante  $\Gamma$ , qui figure dans les formules, représente la largeur relative de cette même bande. Nous avons  $\Gamma\nu_0 = 2\Delta$ ,  $\Delta$  étant la demi-largeur (en  $\text{cm}^{-1}$ ) à mi-hauteur de la bande.

Il a été démontré, d'autre part, au moyen d'une intégration rigoureuse [20], que l'intensité globale, c'est-à-dire  $\int_{\Delta\nu} k d\nu$ , de la vibration étudiée se trouve reliée aux constantes de ces relations et nous obtenons directement cette intensité par la formule  $A = \pi^2 \nu_0^2 D/n_\infty$ . Nous verrons, dans la quatrième partie, comment utiliser ces diverses données.

## DEUXIÈME PARTIE

Une revue rapide des diverses méthodes de mesure des constantes optiques permet de constater qu'il n'existait pas, à l'époque où nous avons entrepris notre travail, de moyen simple et pratique pour obtenir ces valeurs pour les bandes très intenses des liquides.

Les mesures de pouvoir réflecteur constituent, sans conteste, le meilleur moyen d'étude des régions à forte absorption. Nous insisterons donc particulièrement sur la mesure des constantes optiques par l'intermédiaire du facteur de réflexion.

**1. Méthodes de mesure des constantes optiques par réflexion.** — *1. Absorption faible.* — Comme il s'agit de déterminer deux constantes, nous devons disposer de deux équations. Pour obtenir la valeur des deux indices, il faut avoir recours à une mesure par réflexion et à une mesure par transmission.

On obtient directement, sous incidence normale, le pouvoir réflecteur du corps à étudier et la formule  $R = [(n-1)^2 + \kappa^2]/[(n+1)^2 + \kappa^2]$  reliant le pouvoir réflecteur aux constantes optiques, permet, puisque  $R$  n'est connu qu'à 1 % près avec les spectrographes habituels, de négliger  $\kappa$ , toutes les fois que la valeur de ce dernier est inférieure à 0,1.

Cette méthode, immédiate puisqu'elle ne nécessite que la mesure du pouvoir réflecteur sous incidence normale, donne l'indice de réfraction de substances déjà assez absorbantes, puisqu'un indice d'absorption de 0,1 entraîne une absorp-

tion d'au moins 95 % à  $1\,000\text{ cm}^{-1}$  pour une épaisseur de  $25\text{ }\mu$ .

On n'arrive pas, de cette manière, à une précision similaire à celle des méthodes réfractométriques. De plus, alors que pour les solides, dont on peut obtenir une surface plane assez grande, elle reste toujours d'un emploi direct, elle nécessite un montage particulier pour les liquides, si leur tension de vapeur à la température ambiante n'est pas négligeable ; dans ce cas, le spectre d'absorption de la vapeur, qui vient s'ajouter à celui de réflexion du liquide, fausse les résultats.

Une mesure par transmission de l'indice d'absorption vient compléter l'étude des constantes optiques.

Nous citerons, à titre d'exemple, les calculs effectués par Centeno [21] pour l'eau de  $1$  à  $18\text{ }\mu$ , ainsi que les mesures des constantes optiques, effectuées par Lisitsa & Tsiashchenko [22] pour le chloroforme et le tétrachlorure de carbone.

Ce même procédé est extrêmement employé, depuis une dizaine d'années, dans l'étude des semi-conducteurs [23]. En effet, pour des substances solides très absorbantes, la possibilité d'obtention de couches très minces par évaporation sous vide facilite les mesures par transmission.

## 2. Mesures du pouvoir réflecteur sous deux incidences obliques différentes. —

A) MÉTHODE DIRECTE. — Très connue et très employée, elle permet en principe d'obtenir les constantes optiques à partir de deux spectres par réflexion.

En réalité les auteurs utilisent plusieurs mesures sous plusieurs incidences différentes, en lumière polarisée et les formules de Fresnel, donnant la valeur du facteur de réflexion sous incidence oblique en fonction de  $n$ , de  $\kappa$ , de l'angle d'incidence  $i$  et du facteur de polarisation  $\rho$  servent de base à tous les calculs.

On peut citer parmi les utilisateurs Boeckner [24], Tousey [25], Collins & Bock [26], Simon [27], Avery [28]. Ces auteurs calculent des tables de valeurs ou construisent des abaques, mais Abelès [29] préfère, à ces interpolations dans une fonction de trois variables, la résolution d'une équation algébrique cubique.

Toutes ces variantes de la même méthode peuvent difficilement s'appliquer aux substances anisotropes et aux liquides car la précision ne se montre intéressante que pour des bandes extrêmement intenses.

B) MÉTHODE DE FAHRENFORT [30]. — Cette méthode récente et extrêmement intéressante a pour but de pallier le manque de précision des mesures précédentes dans le cas d'anomalies moyennes de dispersion, particulièrement pour les liquides.

Fahrenfort, qui l'a mise au point, paraît être le seul à l'avoir appliquée au calcul des constantes optiques. Grâce à un système optique convenable il s'arrange pour obtenir, à la surface de l'échantillon à étudier, le phénomène de la réflexion totale. Ce phénomène voit son intensité diminuée dans les zones d'absorption par la perte d'énergie de l'onde évanescence, d'où le nom de « réflexion totale atténuée » donné à la méthode.

Fahrenfort se sert, pour le calcul, de mesures sous plusieurs incidences proches de celle donnant lieu à réflexion totale.

3. Méthode ne nécessitant qu'une seule mesure de pouvoir réflecteur sous incidence normale. — Pour remédier aux difficultés expérimentales rencontrées dans

la mesure du facteur de réflexion sous incidence oblique, des physiciens ont cherché à obtenir les deux indices à partir d'une seule mesure sous incidence normale.

Pour cela il faut absolument admettre une relation mathématique entre ces deux constantes.

A) UTILISATION DES FORMULES CLASSIQUES. — A titre d'exemple nous citons le travail de Haas [31] pour la calcite et le nitrate de sodium et, plus récemment, celui de Piriou & Cabannes [32].

A partir des équations de la théorie classique et par approximations successives quant aux trois constantes qui y figurent, ils font coïncider une courbe du pouvoir réflecteur théorique à leur courbe expérimentale.

Cette méthode, assez longue, donne de bons résultats pour des bandes très intenses de substances cristallines mais elle implique la validité des formules classiques de la dispersion.

B) UTILISATION DES RELATIONS DE KRAMERS ET KRONIG. — En réalité, il ne s'agit pas explicitement au début des formules de Kramers et Kronig. Simon [27] d'une part et Robinson & Price [33, 34] d'autre part, qui les premiers ont utilisé la méthode, parlent d'analogies électriques.

a) *Méthode de Simon.* — Dès 1951, cet auteur, parallèlement à ses mesures sous incidences obliques, propose d'assimiler l'indice complexe de réfraction d'une substance à l'inverse de l'impédance d'un circuit résonnant mais il introduit des simplifications au moyen des diagrammes de Smith [35].

b) *Méthode de Robinson & Price.* — A partir de l'hypothèse de la linéarité du phénomène de la propagation des ondes lumineuses, supposition valable si l'on excepte les matériaux ferroélectriques et ferromagnétiques, ils utilisent les formules de la théorie des réseaux électriques données par de Bode [36]. Ces formules leur permettent de déduire le déphasage de l'onde lumineuse, lors de la réflexion, de la connaissance de la fonction représentant le module du facteur de réflexion en fonction de la fréquence. De là, par l'intermédiaire d'abaques, ils passent aux valeurs des constantes optiques.

Plus rigoureuse que la méthode de Simon cette dernière a été utilisée tout d'abord par leurs auteurs, puis avec des variantes par Kislovskii [37]. Haas & Sutherland [38] l'ont appliquée au gypse. De même, Abelès & Mathieu [39] calculent la valeur des constantes optiques de certains cristaux ioniques à partir de mesures de pouvoirs réflecteurs effectuées autrefois par Czerny & al. ; tout récemment, Anderson & Person [40] l'appliquent au benzène à l'état solide et M. Debeau [41] utilise la méthode d'Abelès & Mathieu.

Nous citerons aussi deux cas particuliers où la méthode a été utilisée pour des liquides : étude des indices de l'eau ordinaire par Kislovskii [42] et étude de liquides minéraux en solution par Wilmshurst & Senderoff [43]. Nous signalons toutefois que Fahrenfort déclare avoir appliqué cette méthode de calcul au spectre « de réflexion totale atténuée ».

4. *Deux séries de mesures sous incidence normale avec lamelle intermédiaire.* — Dans le paragraphe précédent, on obtenait les constantes optiques des substances

par une seule mesure du pouvoir réflecteur sous incidence normale, mais en faisant appel à la théorie de la propagation des ondes lumineuses dans le milieu matériel.

Nous nous proposons, par contre, d'obtenir la valeur des indices de réfraction et d'absorption, sans appel préalable à la théorie, grâce à *deux mesures indépendantes sous incidence normale*. Ces deux mesures nous fourniront les deux équations nécessaires à la solution d'un problème à deux inconnues.

Le principe consiste à interposer entre le milieu à étudier et l'air une substance d'indice différent, ce qui donne, en plus de la mesure directe, une deuxième détermination.

Le procédé a été appliqué à l'étude des constantes optiques de solides sur lesquels on déposait des couches minces de substances transparentes. On peut citer à ce sujet un article d'Abelès [44] et les travaux de M<sup>me</sup> J. Vincent-Geisse & J. Lecomte [45]. Il s'agit de la *méthode de la lame mince*.

Par contre, entre les liquides que nous étudierons et l'air nous interposerons une *lamelle épaisse* et nous détaillerons par la suite la méthode que nous avons mise au point. Kravet & *al.* [46] avaient utilisé autrefois dans le visible pour la fuchsine un procédé un peu semblable.

D'autres auteurs ont obtenu inversement les constantes optiques de substances solides baignant dans un liquide qui servait alors de lame épaisse [47, 48]. C'est un procédé bien connu des minéralogistes.

## TROISIÈME PARTIE

Nous désirions, en premier lieu, dans ce travail, obtenir les constantes optiques à l'intérieur des bandes de vibration intenses de liquides. Nous exposons ici la méthode originale qui nous a permis de mener à bien cette étude, ainsi que les résultats qui en découlent.

## I. Mode opératoire

1. **Appareillage.** — Toutes nos mesures ont été effectuées sur un spectrographe Perkin-Elmer 112 C, à simple faisceau et quadruple passage, de modèle courant, équipé suivant la région étudiée d'un prisme de chlorure de sodium ou de bromure de potassium.

On doit ajouter, pour obtenir des spectres par réflexion, un système simple permettant de focaliser sur l'échantillon réfléchissant, l'image sortant du collimateur.

Nous avons utilisé, au cours de nos mesures, deux appareils à peu d'entrée.

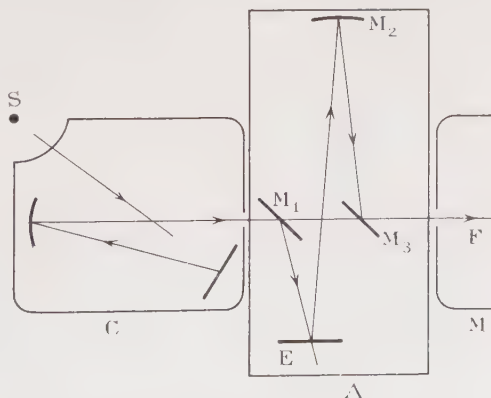


FIG. 1. — Schéma optique : C, collimateur ; A, appareil à réflexion ; M, monochromateur ; F, fente d'entrée.

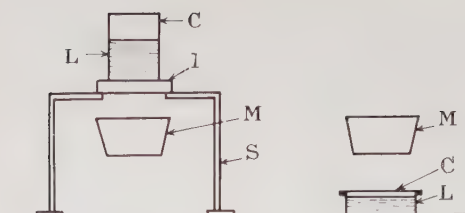


FIG. 2. — Positions respectives de la cuve et du miroir à  $45^\circ$  : C, cuve ; L, liquide ; l, lame ; M, miroir à  $45^\circ$  ; S, support.

près similaires, comportant tous deux trois miroirs plans dont l'un, placé à  $45^\circ$  par rapport à la substance, n'est pas visible sur la figure représentant le schéma optique du système (fig. 1) et un miroir concave. Ce dispositif permet de faire réfléchir sur l'échantillon ou sur le miroir de comparaison, sous une incidence presque normale, les radiations venant de la source et de les

renvoyer ensuite à l'intérieur d'un monochromateur, tout en gardant un grandissement très voisin de 1.

Dans le premier appareil mis au point par Gans & M<sup>lle</sup> Dewulf [49], la surface de l'échantillon, qui est horizontale, se trouve placée *au-dessus* du miroir à  $45^\circ$  ; dans le deuxième, que nous avons fait construire, la surface reste horizontale mais est placée *sous* ce même miroir (fig. 2). Ces deux montages très simples permettent des mesures de pouvoir réflecteur pour les liquides, aussi bien directement que par l'intermédiaire d'une lamelle. Une construction géométrique simple permet d'évaluer l'angle d'incidence du faisceau lumineux à environ  $6^\circ$ .

Des calculs très précis de la variation de l'intensité réfléchie en fonction de l'angle d'incidence nous indiquent que l'erreur causée par cette différence de  $6^\circ$  avec l'incidence normale est négligeable par rapport aux erreurs expérimentales envisagées tout à l'heure (calculs effectués par M<sup>lle</sup> Dayet).

**2. Principe de l'interposition de la lamelle.** — En essayant de remédier au gros inconvénient que constitue, dans presque toutes nos mesures de pouvoir réflecteur de liquides, la présence de la vapeur en équilibre à leur surface, nous avons mis au point une méthode qui trouve son emploi dans la mesure des constantes optiques à l'intérieur des bandes de vibration très intenses. Elle consiste essentiellement à interposer entre le faisceau lumineux et le liquide, au contact même de ce dernier, une lame épaisse à faces parallèles d'une substance transparente.

Le corps à étudier se trouve dans une petite cuve formée d'un cylindre de verre de 20 mm de diamètre environ et de 30 mm de hauteur, fermé en haut et dont la base se trouve constituée par la lamelle transparente scellée hermétiquement à la cuve après remplissage. Les radiations arrivent par le fond du vase sur le liquide après traversée de la lame.

A notre connaissance, nous sommes la première à avoir utilisé une telle méthode et à l'avoir appliquée, ainsi que nous le verrons par la suite, à des calculs de constantes optiques dans l'infrarouge. Elle joint à une extrême simplicité d'emploi l'avantage d'éliminer le spectre de la vapeur en équilibre à la surface des liquides.

Dans ce cas, le pouvoir réflecteur mesuré fait intervenir une réflexion air-lamelle  $r_1$  et un grand nombre de réflexions lamelle-liquide  $r_2$  (il est facile de rendre assez épaisse la couche liquide surmontant la lame, puisque nous sommes en milieu absorbant, pour éviter une réflexion supplémentaire liquide-air).

Lorsqu'une lamelle épaisse (nous utilisons des lames de 5 mm d'épaisseur environ) à faces parallèles n'est pas travaillée avec une précision optique, le déphasage

produit lors de la traversée est grand et varie d'un point à un autre ; on a ainsi, à la sortie, des vibrations incohérentes, ce qui permet de considérer, à la place des amplitudes, les intensités et d'additionner ces dernières pour les diverses ondes réfléchies. (Nous avons seulement vérifié de façon expérimentale que le pouvoir réflecteur total de la lame était bien celui donné par nos résultats.)

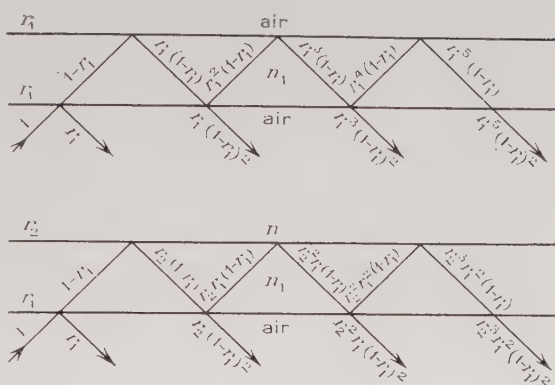


FIG. 3. — Trajets optiques.

Une mesure du pouvoir réflecteur de la lamelle seule nous servira de référence ; nous obtenons alors (fig. 3)

$$R_0 = r_1 + r_1(1-r_1)^2 + r_1^3(1-r_1)^2 + r_1^5(1-r_1)^2 + r_1^7(1-r_1)^2 + \dots$$

$$= r_1 + \frac{r_1(1-r_1)^2}{1-r_1^2} = \frac{2r_1}{1+r_1}.$$

Lorsque le liquide se trouve placé au contact de la lamelle, le pouvoir réflecteur  $R$  est la somme d'une série de termes similaires :

$$R = r_1 + r_2(1-r_1)^2 + r_2^2r_1(1-r_1)^2 + r_2^3r_1^2(1-r_1)^2 + r_2^4r_1^3(1-r_1)^2 + \dots$$

$$= r_1 + \frac{r_2(1-r_1)^2}{1-r_1r_2} = \frac{r_1+r_2-2r_1r_2}{1-r_1r_2}$$

et, avec

$$r_1 = \left( \frac{n_1-1}{n_1+1} \right)^2 \quad \text{et} \quad r_2 = \frac{(n-n_1)^2 + \kappa^2}{(n+n_1)^2 + \kappa^2},$$

où  $n_1$  est l'indice de la lame et  $n, \kappa$  sont les indices de la substance,

$$(6) \quad R_0 = \frac{(n_1-1)^2}{n_1^2+1}, \quad R = \frac{n^2 + \kappa^2 + n(n_1^2 - 4n_1 + 1) + n_1^2}{n^2 + \kappa^2 + n(n_1^2 + 1) + n_1^2}.$$

En pratique, on enregistre tout d'abord le spectre de réflexion de la lamelle seule, puis le spectre de la substance à travers la même lamelle. Le rapport  $A_1$  des elongations, pour chaque longueur d'onde, en présence et en l'absence de la substance, est égal au rapport  $R/R_0$ .

Les formules (6) permettent d'écrire une équation du deuxième degré en  $n$  et  $\kappa$  :

$$(7) \quad n^2 + \kappa^2 + n \left| n_1^2 + 1 - \frac{4n_1(n_1^2 + 1)}{n_1^2 + 1 - A_1(n_1 - 1)^2} \right| + n_1^2 = 0.$$

Pour  $\kappa$  inférieur à 0,1 cette équation suffit à elle seule à déterminer  $n$ . Mais nous pouvons espérer, en effectuant les mêmes opérations avec une deuxième lamelle d'indice  $n_2$ , différent de  $n_1$ , obtenir une deuxième équation qui nous donnerait simultanément les valeurs de  $n$  et de  $\kappa$ .

**3. Trois catégories de mesures.** — 1. La mesure directe s'effectue, pour des liquides à faible tension de vapeur, dont l'indice d'absorption est inférieur à 0,1.

On utilise l'appareil à réflexion, dans lequel les radiations arrivent sur la substance par le haut sur la cuve ouverte et la formule employée s'écrit

$$(8) \quad n^2 + \kappa^2 - 2n \left| \frac{1+R}{1-R} \right| + 1 = 0$$

et, en négligeant  $\kappa^2$ ,

$$(8') \quad n = (1 + \sqrt{R}) / (1 - \sqrt{R}).$$

Mais nous n'obtenons aucun renseignement sur  $\kappa$ , qui est supposé petit.

2. Dans le deuxième cas, nous ne pouvons plus négliger  $\kappa$ , mais une faible tension de vapeur nous permet une mesure directe du pouvoir réflecteur, que nous complétons par une mesure à travers la lamelle. Nous obtenons alors

$$(9) \quad n^2 + \kappa^2 - 2n \left| \frac{1+R}{1-R} \right| + 1 = 0,$$

$$n^2 + \kappa^2 + n \left| n_1^2 + 1 - \frac{4n_1(n_1^2 + 1)}{n_1^2 + 1 - A_1(n_1 - 1)^2} \right| + n_1^2 = 0,$$

ce qui, en soustrayant membre à membre, donne

$$(9') \quad n = (1 - n_1^2) / \left[ n_1^2 + 1 - \frac{4n_1(n_1^2 + 1)}{n_1^2 + 1 - A_1(n_1 - 1)^2} + 2 \left| \frac{1+R}{1-R} \right| \right].$$

On obtient  $\kappa$  ensuite en remplaçant  $n$  par sa valeur dans la première équation (9).

3. Ici, la tension de vapeur empêche toute mesure directe et il faut trouver deux substances transparentes d'indices de réfraction  $n_1$  et  $n_2$  suffisamment différents pour pouvoir écrire

$$(10) \quad n^2 + \kappa^2 + n \left| n_1^2 + 1 - \frac{4n_1(n_1^2 + 1)}{n_1^2 + 1 - A_1(n_1 - 1)^2} \right| + n_1^2 = 0,$$

$$n^2 + \kappa^2 + n \left| n_2^2 + 1 - \frac{4n_2(n_2^2 + 1)}{n_2^2 + 1 - A_2(n_2 - 1)^2} \right| + n_2^2 = 0$$

et obtenir, grâce à elles,  $n$  en fonction de  $n_1, n_2, A_1, A_2$  :

$$(10') \quad n = (n_1^2 - n_2^2) / \left[ \frac{4n_1(n_1^2 + 1)}{n_1^2 + 1 - A_1(n_1 - 1)^2} - \frac{4n_2(n_2^2 + 1)}{n_2^2 + 1 - A_2(n_2 - 1)^2} - (n_1^2 - n_2^2) \right];$$

en remplaçant  $n$  par sa valeur dans une des équations (10), nous pouvons évaluer  $\kappa$ .

4. **Choix de la lamelle. Précision.** — 1. *Résultats empiriques.* — Dans la plupart des cas, l'expérience suffit à déterminer les conditions d'emploi des lamelles intermédiaires et nous pouvons, à priori, donner les résultats suivants :

a) lorsque les indices de réfraction du liquide et de la lamelle sont égaux, il n'y a plus réflexion ;

b) pour des mesures avec lamelles différentes, la précision diminue avec l'augmentation de leur indice, ce que nous montre la diminution très nette de la variation d'intensité de la bande réfléchie du chloroforme à travers une lame de KBr d'une part et de KRS5 d'autre part (fig. 4).

c) il est impossible d'effectuer des calculs avec des lamelles d'indices  $n_1$  et  $n_2$  trop voisins ;

d) en corollaire à b), dans le cas où  $\kappa$  n'est plus négligeable la contribution à l'erreur totale de la mesure avec une lame d'indice plus élevé est plus importante que l'autre ;

e) cette méthode nous donne  $\kappa^2$  et non  $\kappa$ , ce qui entraîne une erreur très grande pour  $\kappa$  inférieur à 1.

Un calcul effectif de l'erreur montre la validité de ces propositions.

**2. Choix des lames.** — Ces différents résultats nous permettent de définir des conditions optimales d'utilisation. Mais le problème reste de trouver des lamelles transparentes dans un grand domaine de longueurs d'onde, dont l'indice varie lentement dans cette région et qui puissent se polir facilement pour donner des lames homogènes planes à faces parallèles et absolument transparentes sous l'épaisseur utilisée.

Une lame d'indice  $n_1 = 1,3$  présenterait beaucoup d'avantages ; malheureusement les substances solides, dont l'indice est le plus proche de cette valeur, commencent à absorber entre 7 et 10  $\mu$  et, déjà au voisinage de leur limite de transparence,  $dn/d\lambda$  devient très grand.

Le chlorure de sodium et le bromure de potassium, dont les indices sont voisins de 1,5, nous permettront d'effectuer une série de mesures dans un vaste domaine de transparence.

Nous chercherons, pour la deuxième série de mesures, une substance dont l'indice soit compris entre 2 et 2,5. La limite inférieure est commandée par la différence obligatoire entre  $n_1$  et  $n_2$ , la limite supérieure par l'augmentation de l'erreur avec celle de l'indice.

Des essais infructueux avec la pentasélénure d'arsenic, dus à une très légère absorption de ce dernier, nous ont amenée à utiliser presque exclusivement le bromiodure de thallium dont l'indice est voisin de 2,4.

L'emploi de chlorure d'argent, rendu difficile par sa malléabilité et son éventuelle oxydation à la lumière, a été uniquement réservé à l'étude de l'eau.

Malgré des défauts, dont le principal est un manque de précision, la méthode mise au point se trouvait être la seule à permettre la mesure de  $\kappa$  dans l'intérieur des bandes intenses de substances liquides.

**5. Région étudiée.** — Le pouvoir réflecteur des substances étudiées qui reste faible, de 3 à 6 % en dehors de leurs bandes d'absorption, peut atteindre 50 % comme valeur maximale, mais seulement pour un très petit domaine de fréquences et le problème le plus important de l'étude des spectres par réflexion reste celui de l'énergie.

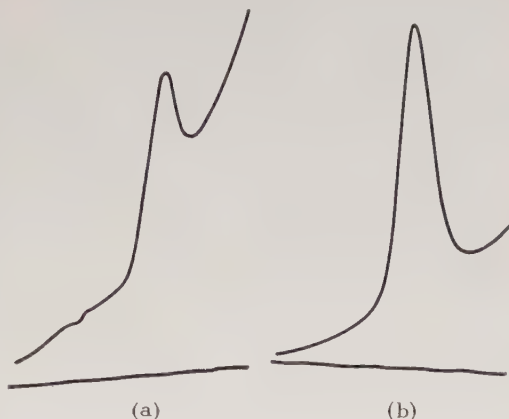


FIG. 4. — Spectres de réflexion du chloroforme à l'emplacement de  $\nu_5$  : a) au travers d'une lamelle de KRS5 ; b) au travers d'une lamelle de KBr.

Déjà en spectrographie par transmission, sur les appareils à prismes de fabrication courante, on travaille de 30 à 50  $\mu$  (prismes en CsBr ou en CsI) aux limites de possibilités des spectrographes, c'est-à-dire avec une largeur de fente importante et une amplification élevée. Ces conditions suffisent pour obtenir par transmission de bons résultats. Il n'en est plus de même dans le domaine de la réflexion, où il faudrait décupler les possibilités de l'appareil pour déceler des énergies dix fois moindres. Certaines améliorations, d'ordre électronique par exemple, pourraient donner un rendement meilleur des appareils commerciaux utilisés, mais seulement de l'ordre de quelques centièmes. Pour des mesures, qui se voulaient à priori simples et rapides, ces conditions d'utilisation des spectrographes nous ont limitée à la région de l'infrarouge moyen qui se situe entre 2 et 20  $\mu$ .

Nous n'avons jamais, malgré les larges fentes utilisées pour l'enregistrement des spectres, effectué de correction de largeur de fente. Mais nous avons cherché continuellement, lorsque nous utilisions le système de la double mesure, à toujours travailler avec la même fente dans les deux cas pour une même région spectrale. Si besoin était, nous faisions varier l'amplification électronique du spectrographe qui, nous l'avons vérifié, est linéaire.

Néanmoins, une évaluation de la largeur de fente dans le spectre fut effectuée, d'une part grâce aux données du fabricant, d'autre part par des mesures de disparition d'un système de franges d'interférences. Cette évaluation, bien que très grossière, nous a permis de voir que la largeur de bande calculée par nous était toujours légèrement supérieure à la largeur de fente dans le spectre.

6. Avant l'exposé de nos résultats, nous allons faire le point des connaissances actuelles des valeurs d'indices, pour les diverses substances sur lesquelles ont porté nos mesures.

*Benzène.* — A l'extérieur des fortes bandes, mesures de Schatz [50] et de Mme J. Vincent [51];

à l'intérieur de la bande, aucune mesure.

*Dérivés benzéniques.* — Aucune mesure d'indice dans l'infrarouge, pour les substances à l'état liquide, à l'exception du nitrobenzène [52].

*Chloroforme, bromoforme, tétrachlorure de carbone.* — En dehors des bandes, mesures de Pittman [53], Mme J. Vincent [51, 54] et Kagarise [55] pour les deux premières substances, de Pfund [56], Mme Ramadier-Delbès [57], Mme J. Vincent [51] et Kagarise [58] pour la troisième.

A propos de l'intérieur des fortes bandes situées respectivement à 755  $\text{cm}^{-1}$  pour  $\text{CHCl}_3$ , 651  $\text{cm}^{-1}$  pour  $\text{CHBr}_3$ , 760 et 783  $\text{cm}^{-1}$  pour  $\text{CCl}_4$ , nous ouvrirons une parenthèse. A l'époque où nous avons commencé nos mesures, nous avons pris connaissance de résultats obtenus par des auteurs russes [59, 22] pour les bandes considérées. Les valeurs très différentes des nôtres donnaient, entre autres, une variation des courbes des indices en contradiction avec la théorie classique et nous paraissaient très sujettes à caution. Un article tout récent [60] vient contredire ces données et présente des résultats pour  $\text{CHCl}_3$  et  $\text{CCl}_4$  en accord avec les nôtres. Enfin nous pouvons citer des mesures américaines complètes [61] à l'intérieur de la bande de  $\text{CCl}_4$ . Mais ces résultats datent de 1963 et les nôtres de 1961.

*Tétrachloréthane, tétrabrométhane.* — En dehors des bandes, mesures de M<sup>me</sup> J. Vincent [51, 54] ; à l'intérieur, aucune valeur.

*Sulfure de carbone.* — A l'extérieur des bandes, nous citerons les résultats de Pfund [56], M<sup>me</sup> Ramadier-Delbès [62] et Schatz [63].

A l'intérieur de la bande  $7\ \mu$ , nous trouvions une étude de Ferguson & Kagarise [64] antérieure à nos mesures et les valeurs de Barnes & Schatz [61] sont en bon accord avec les nôtres (même remarque que pour  $\text{CCl}_4$ ).

*Tétrachlorure de silicium.* — Mesure de l'indice de réfraction dans tout le moyen infrarouge, jusqu'à  $15\ \mu$  par Marvin en 1912 [65] mais aucune donnée à l'intérieur de la bande de  $600\ \text{cm}^{-1}$ .

*Eau.* — Très nombreuses mesures dans ce cas. Nous les citerons avec nos résultats.

*Acétone, nitrométhane.* — En dehors des bandes, résultats de F. Cordier [66] ; à l'intérieur, aucune donnée.

Ainsi que le montre ce très bref rappel, nos mesures, que nous allons détailler, cherchaient à obtenir les valeurs des constantes optiques dans des zones encore inexplorées.

## II. Résultats

Nous exposerons des résultats concernant les valeurs des indices de réfraction et d'absorption à l'intérieur de certaines bandes de vibration intenses, en tenant compte des similitudes entre les molécules ou les vibrations. Mais nous n'avons nullement essayé de faire une recherche ou une vérification d'attribution des vibrations étudiées, car il s'agissait toujours de substances dont le spectre d'absorption était depuis longtemps connu des spectrographistes, dans une région très classique de l'infrarouge. Nous ne pouvions espérer, par nos mesures de réflexion, vérifier ou infirmer les résultats antérieurs et nous signalerons simplement les attributions généralement admises.

**1. Le benzène et quelques dérivés.** — *1. Le benzène.* — Cette molécule ne présente, dans son spectre, que quatre bandes de vibration fondamentales actives en infrarouge, sur vingt vibrations au total, dont dix doublement dégénérées, que laissent prévoir les mouvements de ses divers atomes. Ce résultat, relié à d'autres études, permet d'adopter pour la molécule du benzène une configuration plane accompagnée d'une symétrie sénnaire (molécule du type  $D_{6h}$ ).

Les spectrographistes sont en général d'accord pour attribuer la seule bande fondamentale de son spectre, assez intense pour nos mesures de constantes optiques, à une oscillation, hors du plan, des atomes d'hydrogène par rapport à ceux du carbone [67] (fig. 5).

Cette vibration  $\text{C-H}^\perp$ , que Herzberg [68] appelle  $\nu_4$ , Wilson [69]  $\nu_{11}$ , Bailey & al. [70]  $A_{2u}\text{H}$ , se situe à  $671\ \text{cm}^{-1}$ , ce qui entraîne l'emploi du spectrographe 112C équipé d'un prisme de KBr et des mesures à travers une lamelle de KBr et une lamelle de KRS5.

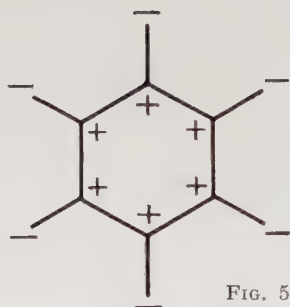


FIG. 5.

TABLEAU I. — Valeurs de  $n$  et  $\kappa$  pour le benzène

| $\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ ) | $n$   | $\kappa$ |
|----------------------------|-------|----------|
| 642                        | 1,62  |          |
| 648,5                      | 1,66  |          |
| 655                        | 1,71  |          |
| 661,5                      | 1,83  | 0,28     |
| 666                        | 1,91  | 0,54     |
| 667                        | 1,89  | 0,65     |
| 668                        | 1,88  | 0,76     |
| 670                        | 1,76  | 0,94     |
| 672                        | 1,53  | 1,02     |
| 675                        | 1,07  | 0,92     |
| 676                        | 0,99  | 0,90     |
| 680                        | 0,825 | 0,45     |
| 682                        | 0,87  | 0,35     |
| 690                        | 1,09  |          |
| 698                        | 1,215 |          |
| 707                        | 1,31  |          |

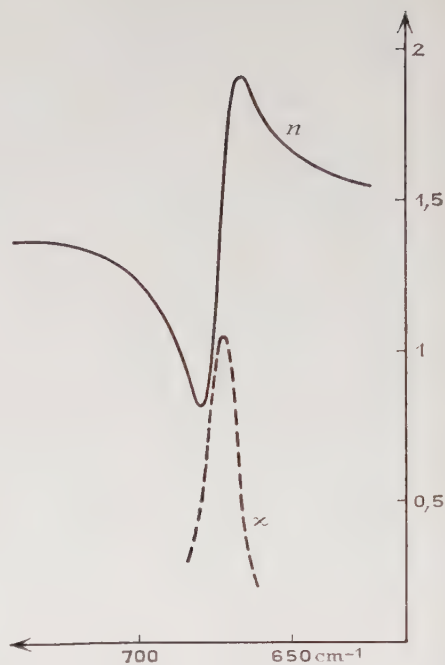


FIG. 6. — Constantes optiques du benzène.

Les calculs correspondant à la méthode avec deux lamelles différentes, l'une de KBr, l'autre de KRS5, nous permettent d'obtenir les valeurs suivantes de  $n$  et  $\kappa$  (tableau I), ainsi que leurs courbes de variation (fig. 6).

**2. Dérivés monosubstitués.** — Le remplacement d'un atome d'hydrogène par un radical simple entraîne une diminution de la symétrie à l'intérieur de la molécule (nous passons à la symétrie  $C_{2v}$ ) et permet aux bandes interdites du benzène de devenir actives soit en infrarouge, soit en Raman.

Deux bandes, proches l'une de l'autre, se présentaient assez intenses pour permettre une mesure des constantes optiques : l'une dans la région de  $750 \text{ cm}^{-1}$ , l'autre vers  $680 \text{ cm}^{-1}$ . L'emplacement et l'intensité de ces deux bandes, qui existent quel que soit le constituant, paraissent peu sensibles à la nature de ce dernier.

Nous avons choisi d'étudier la bande de la région de  $750 \text{ cm}^{-1}$  que Whiffen [71] en 1956, dans un article où il résume des résultats antérieurs, attribue à une vibration C-H de déformation hors du plan, de type de symétrie  $B_2$ . Elle correspondrait alors à la même oscillation que nous venons d'étudier pour le benzène.

Nos mesures se sont effectuées sur un spectrographe Perkin-Elmer 112C, équipé d'un prisme de NaCl et nous avons utilisé la méthode des deux lamelles qui étaient respectivement en bromure de potassium et en bromiodure de thallium.

TABLEAU II. — Valeurs de  $n$  et  $x$  pour quelques dérivés monosubstitués du benzène

| $\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ ) | $\text{C}_6\text{H}_5\text{F}$<br>$n$ | $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$<br>$n$ | $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$<br>$n$ | $\text{C}_6\text{H}_5\text{I}$<br>$n$ | $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$<br>$n$ | $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$<br>$n$ | $\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$<br>$n$ | $\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_3$<br>$n$ |
|----------------------------|---------------------------------------|----------------------------------------|----------------------------------------|---------------------------------------|------------------------------------------|------------------------------------------|----------------------------------------|-------------------------------------------|
| 712                        |                                       |                                        |                                        | 1,62                                  | 1,44                                     |                                          |                                        |                                           |
| 715                        |                                       |                                        |                                        | 1,62                                  | 1,47                                     |                                          |                                        |                                           |
| 718                        |                                       |                                        | 1,67                                   | 1,67                                  | 1,58                                     |                                          |                                        |                                           |
| 721                        |                                       |                                        | 1,69                                   | 1,73 0,24                             | 1,63 0,22                                |                                          |                                        |                                           |
| 724                        |                                       | 1,59                                   | 1,73                                   | 1,81 0,30                             | 1,65 0,35                                |                                          |                                        |                                           |
| 727                        |                                       | 1,63                                   | 1,78 0,26                              | 1,78 0,46                             | 1,57 0,56                                |                                          |                                        |                                           |
| 730                        |                                       | 1,69                                   | 1,77 0,44                              | 1,59 0,52                             | 1,29 0,55                                |                                          |                                        |                                           |
| 733                        |                                       | 1,79 0,28                              | 1,73 0,65                              | 1,40 0,45                             | 1,14 0,36                                | 1,56                                     |                                        |                                           |
| 736                        | 1,53                                  | 1,76 0,50                              | 1,38 0,63                              | 1,33 0,30                             | 1,15 0,17                                | 1,58                                     |                                        | 1,61                                      |
| 739                        | 1,57                                  | 1,51 0,66                              | 1,20 0,45                              | 1,35 0,24                             | 1,22                                     | 1,62                                     | 1,48                                   | 1,64                                      |
| 742                        | 1,62                                  | 1,24 0,60                              | 1,19 0,22                              | 1,38                                  | 1,28                                     | 1,65 0,30                                | 1,49                                   | 1,67                                      |
| 745                        | 1,71 0,35                             | 1,12 0,33                              | 1,25                                   | 1,38                                  | 1,30                                     | 1,66 0,33                                | 1,53                                   | 1,70 0,20                                 |
| 748                        | 1,73 0,61                             | 1,16                                   | 1,33                                   | 1,40                                  |                                          | 1,635 0,44                               | 1,57 0,20                              | 1,74 0,33                                 |
| 751                        | 1,50 0,70                             | 1,24                                   | 1,36                                   | 1,43                                  |                                          | 1,50 0,49                                | 1,61 0,30                              | 1,65 0,49                                 |
| 754                        | 1,19 0,59                             | 1,29                                   | 1,39                                   |                                       |                                          | 1,36 0,46                                | 1,57 0,42                              | 1,46 0,53                                 |
| 758                        | 1,03 0,26                             | 1,32                                   |                                        |                                       |                                          | 1,27 0,39                                | 1,39 0,41                              | 1,30 0,39                                 |
| 761,5                      | 1,07                                  |                                        |                                        |                                       |                                          | 1,24 0,22                                | 1,24 0,26                              | 1,27 0,20                                 |
| 765                        | 1,14                                  |                                        |                                        |                                       |                                          | 1,25                                     | 1,20                                   | 1,30                                      |
| 768,5                      | 1,21                                  |                                        |                                        |                                       |                                          | 1,27                                     | 1,23                                   | 1,37                                      |
| 772                        | 1,24                                  |                                        |                                        |                                       |                                          | 1,30                                     | 1,25                                   | 1,44                                      |
| 776                        |                                       |                                        |                                        |                                       |                                          | 1,32                                     | 1,28                                   | 1,46                                      |

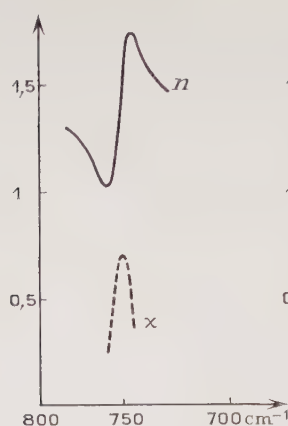


FIG. 7. — Constantes optiques du fluorobenzène.

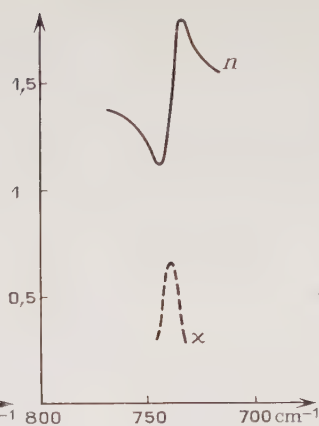


FIG. 8. — Constantes optiques du chlorobenzène.

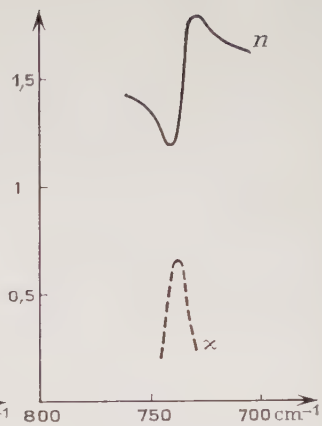


FIG. 9. — Constantes optiques du bromobenzène.

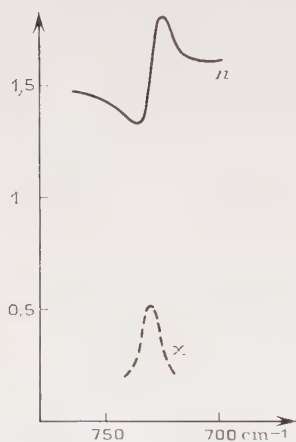


FIG. 10. — Constantes optiques de l'iodobenzène.

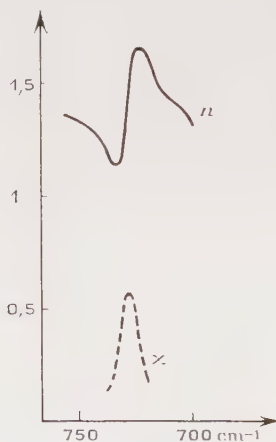


FIG. 11. — Constantes optiques du toluène.

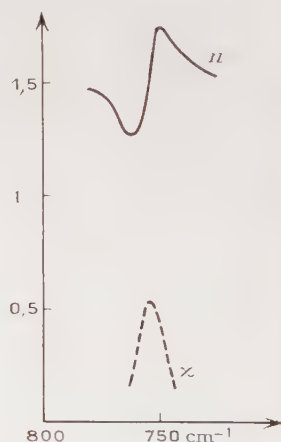


FIG. 12. — Constantes optiques de l'anisol.

Le tableau II donne les valeurs de l'indice de réfraction à l'intérieur de cette bande pour le *fluorobenzène*, le *chlorobenzène*, le *bromobenzène*, l'*iodobenzène*, le *toluène*, le *benzonitrile*, l'*aniline* et l'*anisole*. Nous avons calculé  $x$  chaque fois que la précision ne nous a pas paru illusoire.

Les figures 7 à 14 résument les résultats obtenus.

Cette série de résultats ne comprend pas ceux concernant le *nitrobenzène*. En effet, tout d'abord la faible tension de vapeur de ce liquide nous permet des mesures directes, ce qui pourra nous donner une valeur assez juste de l'indice de réfraction, même dans les régions de transparence. D'autre part, la bande de  $750\text{ cm}^{-1}$  s'est

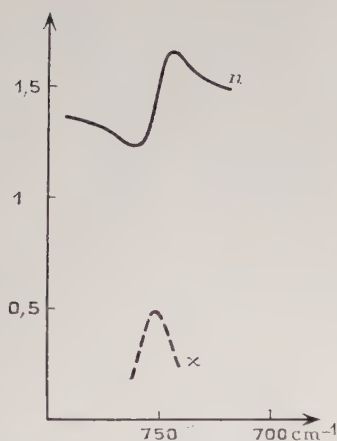


FIG. 13. — Constantes optiques de l'aniline.

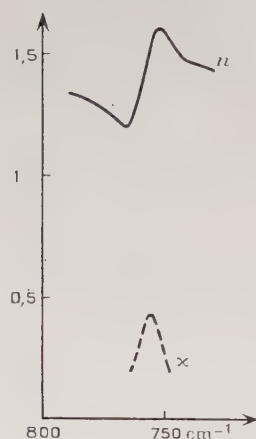


FIG. 14. — Constantes optiques du benzonitrile.

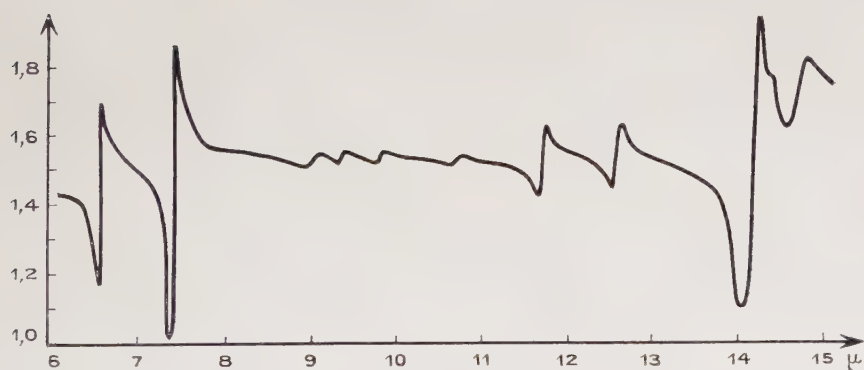


FIG. 15. — Indice de réfraction du nitrobenzène.

légèrement déplacée du côté des nombres d'ondes moins élevés à cause peut-être d'une interaction entre la vibration C-H et une vibration propre au radical  $\text{NO}_2$ .

La figure 15 représente la variation de l'indice de réfraction  $n$  entre 2 et 15  $\mu$ , obtenue par mesure directe du pouvoir réflecteur sur le spectrographe équipé d'un prisme de  $\text{NaCl}$ . A l'intérieur des bandes intenses, nous avons complété nos résultats par une mesure à travers une lamelle de chlorure de sodium.

**2. Molécules aliphatiques simples.** — 1. *Chloroforme, bromoforme.* — Ces deux molécules, de structure identique, ne diffèrent que par la nature de l'halogène. Elles appartiennent toutes deux à la symétrie  $C_{3v}$  et possèdent six bandes de vibration fondamentales, actives en infrarouge. Nous avons mesuré les constantes optiques, pour ces deux liquides, dans la région de leur bande la plus intense.

TABLEAU III. — Valeurs de  $n$  et  $\kappa$  pour le chloroforme

| $\nu$ (cm <sup>-1</sup> ) | $n$  | $\kappa$ |
|---------------------------|------|----------|
| 736                       | 1,98 |          |
| 739                       | 2,14 |          |
| 742                       | 2,18 |          |
| 745                       | 2,20 | 0,33     |
| 748                       | 2,23 | 0,685    |
| 751                       | 2,09 | 0,895    |
| 754                       | 1,89 | 1,12     |
| 758                       | 1,57 | 1,22     |
| 761,5                     | 1,21 | 1,17     |
| 765                       | 1,01 | 1,09     |
| 768,5                     | 0,83 | 0,87     |
| 772                       | 0,78 | 0,76     |
| 776                       | 0,74 | 0,54     |
| 780                       | 0,80 | 0,30     |
| 784                       | 0,93 |          |
| 788                       | 1,00 |          |
| 792                       | 1,06 |          |

TABLEAU IV. — Valeurs de  $n$  et  $\kappa$  pour le bromoforme

| $\nu$ (cm <sup>-1</sup> ) | $n$   | $\kappa$ |
|---------------------------|-------|----------|
| 623                       | 1,74  |          |
| 629                       | 1,80  |          |
| 635                       | 1,85  |          |
| 641                       | 1,96  | 0,30     |
| 645                       | 1,95  | 0,49     |
| 647                       | 1,88  | 0,58     |
| 650                       | 1,68  | 0,73     |
| 653,5                     | 1,52  | 0,81     |
| 660                       | 1,04  | 0,61     |
| 663                       | 0,965 | 0,51     |
| 674                       | 1,11  |          |
| 682                       | 1,30  |          |
| 690                       | 1,32  |          |

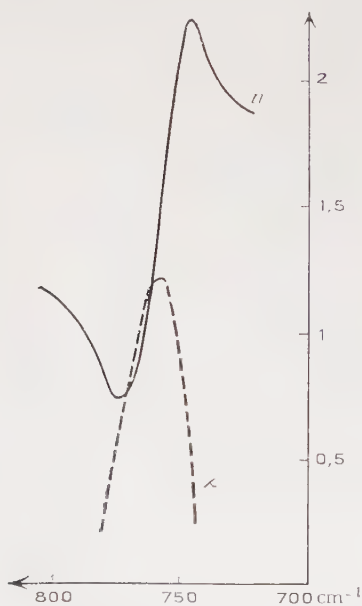


Fig. 16. — Constantes optiques du chloroforme.

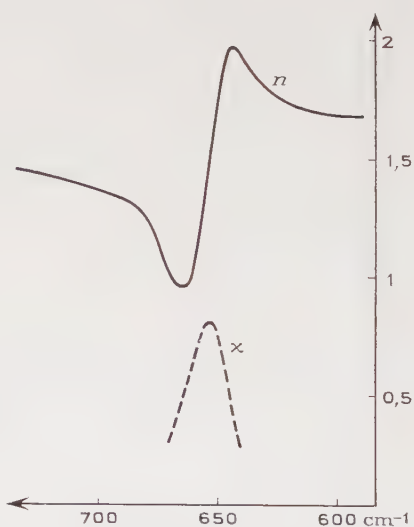


Fig. 17. — Constantes optiques du bromoforme.

Celle-ci correspond à une vibration de valence antisymétrique doublement dégénérée, soit  $\nu_5^{\text{C-Cl}}$  pour le chloroforme à 755 cm<sup>-1</sup> (nous ne tenons pas compte de la bande à 667 cm<sup>-1</sup>) et  $\nu_5^{\text{C-Br}}$  pour le bromoforme à 651 cm<sup>-1</sup>. La position de  $\nu_5^{\text{C-Cl}}$  nous amène à utiliser des lamelles de chlorure de sodium et de bromoiodure de thallium sur un spectrographe équipé d'un prisme de chlorure de sodium.

Par contre, l'étude du bromoforme nécessite un spectrographe à prisme de

bromure de potassium et des lamelles de bromiodure de thallium et de bromure de potassium.

Les tableaux III et IV, ainsi que les figures 16 et 17, résument les résultats obtenus.

2. *Tétrachlorure de carbone et tétrachlorure de silicium.* — Ces deux molécules

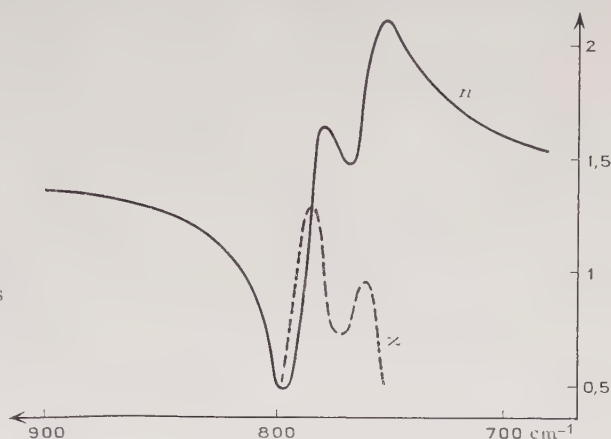


FIG. 18. — Constantes optiques du tétrachlorure de carbone.

de symétrie  $T_d$  présentent quatre vibrations fondamentales dont deux seulement,  $\nu_3$  et  $\nu_4$ , sont actives en infrarouge.  $\nu_4$  se situe pour le tétrachlorure de carbone à  $314\text{ cm}^{-1}$  et pour le tétrachlorure de silicium à  $221\text{ cm}^{-1}$ , c'est-à-dire, dans les deux cas, hors de notre domaine d'investigation. Mais  $\nu_3$ , par contre, présente toutes les conditions requises pour la mesure des constantes optiques dans la région de son absorption. (Comme d'habitude, on peut admettre que les vibrations de déformation donnent lieu à une absorption moins forte que les vibrations de valence, ce qui empêche de regretter le défaut d'étude dans la région de  $\nu_4$  où probablement les anomalies de dispersion seraient bien inférieures à celles de la région  $\nu_3$ .)

Pour  $\text{CCl}_4$ , la présence de la bande de combinaison  $\nu_1 + \nu_4$ , située à proximité de  $\nu_3$ , crée une perturbation très importante. Il se produit entre les deux vibrations un phénomène de résonance de Fermi et nous nous trouvons en présence de deux anomalies presque aussi intenses situées respectivement à  $760\text{ cm}^{-1}$  et à  $783\text{ cm}^{-1}$ .

Le tableau V et la figure 18 donnent les valeurs des indices de réfraction et

TABLEAU V. — Valeurs de  $n$  et  $\kappa$  pour le tétrachlorure de carbone

| $\nu\text{ (cm}^{-1}\text{)}$ | $n$   | $\kappa$ |
|-------------------------------|-------|----------|
| 741                           | 1,94  |          |
| 744,5                         | 1,98  |          |
| 748                           | 2,04  |          |
| 751,5                         | 2,10  | 0,55     |
| 755                           | 2,06  | 0,70     |
| 758                           | 1,96  | 0,89     |
| 762                           | 1,78  | 0,95     |
| 765                           | 1,55  | 0,875    |
| 769                           | 1,48  | 0,75     |
| 772,5                         | 1,54  | 0,74     |
| 776,5                         | 1,59  | 0,80     |
| 780,5                         | 1,63  | 1,05     |
| 784                           | 1,39  | 1,28     |
| 788                           | 0,95  | 1,22     |
| 792                           | 0,62  | 0,93     |
| 796                           | 0,49  | 0,63     |
| 800                           | 0,51  |          |
| 804                           | 0,69  |          |
| 808                           | 0,865 |          |

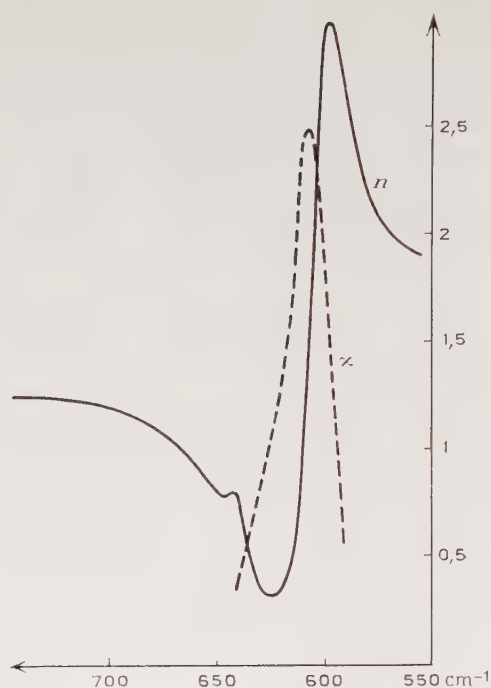


TABLEAU VI. — Valeurs de  $n$  et  $\kappa$  pour le tétrachlorure de silicim

| $\nu$ (cm <sup>-1</sup> ) | $n$   | $\kappa$ |
|---------------------------|-------|----------|
| 571                       | 2,03  |          |
| 575                       | 2,11  |          |
| 580                       | 2,28  |          |
| 585                       | 2,50  | 0,40     |
| 590                       | 2,75  | 0,58     |
| 595                       | 2,99  | 1,18     |
| 600                       | 2,56  | 2,09     |
| 605,5                     | 1,49  | 2,49     |
| 611                       | 0,76  | 2,04     |
| 617                       | 0,415 | 1,42     |
| 623                       | 0,33  | 1,13     |
| 629                       | 0,35  | 0,87     |
| 635                       | 0,56  | 0,41     |
| 641                       | 0,80  | 0,365    |
| 647                       | 0,785 |          |
| 653,5                     | 0,855 |          |
| 660                       | 0,955 |          |
| 667                       | 1,03  |          |

← FIG. 19. — Constantes optiques du tétrachlorure de silicim.

d'absorption du tétrachlorure de carbone, à partir de spectres de réflexion enregistrés sur un spectrographe équipé d'un prisme de NaCl à travers des lamelles de NaCl et de KRS5.

La bande de combinaison  $\nu_1 + \nu_4$  se situe, pour  $\text{SiCl}_4$ , assez loin de  $\nu_3$  et n'interfère pas de façon notable. Elle crée seulement un léger épaulement observable sur la courbe représentant l'indice de réfraction dans la région de  $645 \text{ cm}^{-1}$ .

Nous avons été obligée de remplir très soigneusement la cuve de tétrachlorure de silicim en caisson, à cause d'une décomposition très rapide de la substance en présence de la vapeur d'eau atmosphérique.

Le tableau VI et la figure 19 rendent compte des résultats obtenus.

3. *Tétrachloréthane, tétrabrométhane.* — Il s'agit ici de la mesure de l'indice de réfraction pour un certain nombre de vibrations de valence C-Cl [72] ou C-Br situées entre  $700 \text{ cm}^{-1}$  et  $800 \text{ cm}^{-1}$  pour les vibrations C-Cl et vers  $600 \text{ cm}^{-1}$  pour les vibrations C-Br.

C'est un exemple frappant de bandes fortes en absorption et qui, pour notre méthode, ne donnent lieu qu'à des anomalies faibles et conduisent à des résultats incomplets de précision moindre.

Nous avons enregistré les spectres de  $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$  sur un spectrographe à prisme de NaCl, avec des lamelles de NaCl et de KRS5. Mais nous avons pu utiliser des mesures directes du pouvoir réflecteur de  $\text{C}_2\text{H}_2\text{Br}_4$  sur le spectrographe à prisme de KBr. Des mesures au travers d'une lamelle de KRS5 complètent l'expérience. La figure 20 donne les valeurs de l'indice de réfraction dans les deux cas.

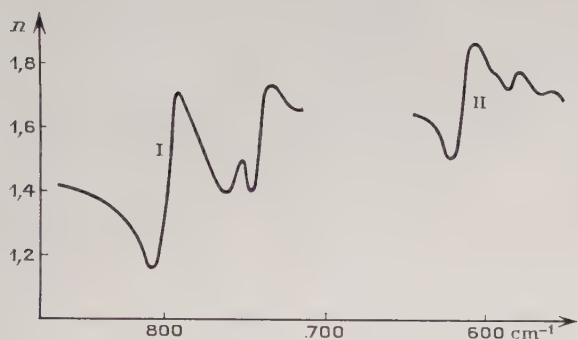


FIG. 20. — Indices de réfraction du tétrachloréthane (courbe I) et du tétrabrométhane (courbe II).

4. *Sulfure de carbone.* — Cette molécule, linéaire et symétrique, possède trois vibrations dont, en principe, deux seulement sont actives en infrarouge. Nous étudierons simplement la région de la vibration de valence  $\nu_3$  située à  $1\,500\text{ cm}^{-1}$ .

Les mesures sont un peu plus délicates dans cette région à cause de la présence des raies de vibration-rotation de la vapeur d'eau et il est essentiel de travailler à fente constante pour les deux mesures parallèles effectuées au travers des lamelles de KBr et de KRS5. (Nous avons utilisé KBr au lieu de NaCl, non pour des raisons de transparence, mais à cause d'une plus faible variation de l'indice de réfraction du bromure de potassium dans la région étudiée, ce qui permet de le supposer constant.)

Nous trouvons, dans le tableau VII, les valeurs de l'indice de réfraction et de l'indice d'absorption et, sur la figure 21, les courbes correspondantes.

TABEAU VII. — Valeurs de  $n$  et  $\kappa$  pour le sulfure de carbone

| $\nu\text{ (cm}^{-1}\text{)}$ | $n$  | $\kappa$ |
|-------------------------------|------|----------|
| 1 456                         | 1,79 |          |
| 1 466                         | 1,35 |          |
| 1 471                         | 1,88 |          |
| 1 480                         | 2,10 | 0,44     |
| 1 487                         | 2,20 | 0,65     |
| 1 498                         | 2,09 | 1,04     |
| 1 504,5                       | 1,64 | 1,20     |
| 1 511                         | 1,24 | 1,085    |
| 1 519                         | 1,04 | 0,965    |
| 1 530                         | 0,81 | 0,645    |
| 1 545                         | 0,89 | 0,33     |
| 1 547                         | 0,90 |          |
| 1 558                         | 1,09 |          |
| 1 585                         | 1,30 |          |

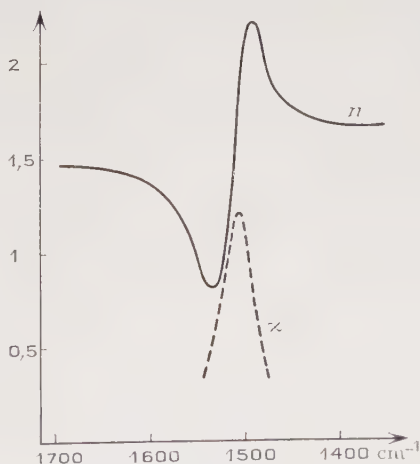


FIG. 21. — Constantes optiques du sulfure de carbone.

5. *Nitrométhane.* — Dans ce cas, seule la vibration de valence antisymétrique  $\nu_{\text{NO}_2}$  à  $1\,560\text{ cm}^{-1}$  donne une anomalie assez importante pour permettre le calcul des constantes optiques.

Nous avons effectué nos mesures sur un spectrographe équipé d'un prisme de NaCl à travers des lames de KBr et de KRS5 (tableau VIII et fig. 22).

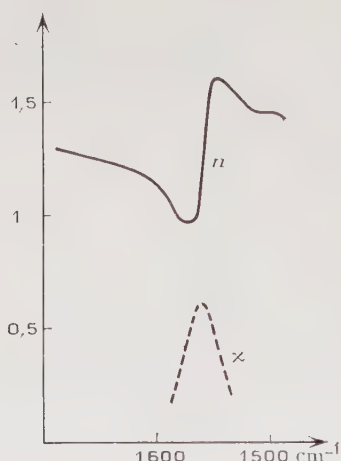


TABLEAU VIII. — Valeurs de  $n$  et  $\kappa$  pour le nitrométhane

| $\nu$ (cm <sup>-1</sup> ) | $n$  | $\kappa$ |
|---------------------------|------|----------|
| 1 507                     | 1,46 |          |
| 1 521                     | 1,47 |          |
| 1 530                     | 1,54 |          |
| 1 539                     | 1,57 | 0,30     |
| 1 549                     | 1,60 | 0,435    |
| 1 556                     | 1,41 | 0,60     |
| 1 567                     | 0,98 | 0,59     |
| 1 584                     | 1,00 | 0,22     |
| 1 615                     | 1,19 |          |
| 1 621                     | 1,21 |          |
| 1 640                     | 1,23 |          |

← FIG. 22. — Constantes optiques du nitrométhane.

6. *Acétone*. — Les bandes pourtant très intenses de l'acétone ne permettent pas la mesure du coefficient d'absorption et nous nous contentons de mesurer l'indice de réfraction de cette substance dans les régions de la vibration C=O à 1 710 cm<sup>-1</sup>, d'une vibration C-H à 1 355 cm<sup>-1</sup> et de la vibration antisymétrique de valence du groupement C-C-C à 1 225 cm<sup>-1</sup> (fig. 23).

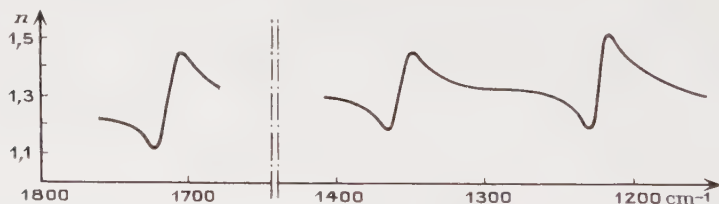


FIG. 23. — Indice de réfraction de l'acétone.

3. *Eau, eau lourde*. — 1. *Eau*. — La molécule d'eau possède une structure angulaire symétrique et trois bandes de vibration fondamentales  $\nu_1$ ,  $\nu_2$ ,  $\nu_3$  qui se situent toutes trois dans le domaine que nous pouvons explorer. En fait, nous n'observerons que les anomalies causées par  $\nu_1$ , vibration de valence de la liaison O-H, située à 3 450 cm<sup>-1</sup> et par la vibration de déformation  $\nu_3$  à 1 640 cm<sup>-1</sup>.  $\nu_2$  ne donne lieu qu'à un léger épaulement dans la variation de l'indice de réfraction due à  $\nu_1$ .

Mais ce liquide présente, d'une façon extrêmement intense, un phénomène particulier d'interactions moléculaires qui entraîne une absorption très forte de 750 cm<sup>-1</sup> à 160 cm<sup>-1</sup> passant par divers maximums et dont la structure n'est pas encore bien connue à l'heure actuelle. Cette bande, d'un genre tout à fait différent

de celui des bandes de vibration étudiées par nous jusqu'ici, est due à des rotations gênées ou librations autour des divers axes de la molécule d'eau [73, 75].

La présence, supposée constante au cours de l'expérience, de vapeur d'eau dans l'atmosphère nous permet la mesure directe du pouvoir réflecteur, sans emploi de lamelle intermédiaire. Cette mesure a été effectuée de 2 à 20  $\mu$  sur un spectro-

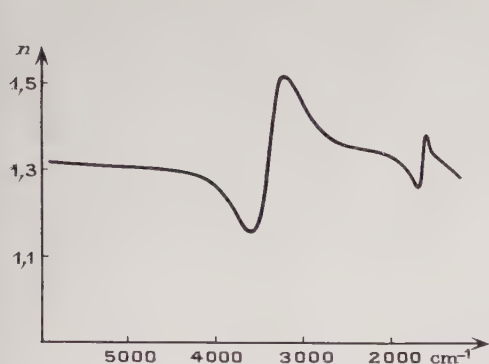


FIG. 24. — Indice de réfraction de l'eau.

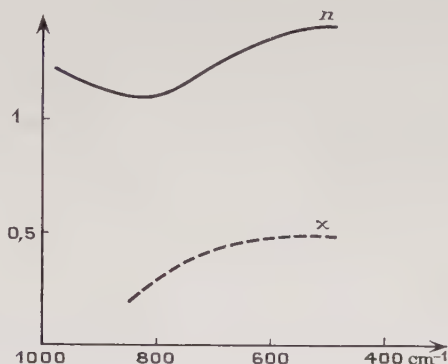


FIG. 25. — Constantes optiques de l'eau.

graphe équipé, tout d'abord d'un prisme de NaCl, ensuite d'un prisme de KBr. Nous signalons, à cette occasion, que nous avons effectué nos mesures directes du pouvoir réflecteur par comparaison au pouvoir réflecteur d'un miroir aluminé, en nous servant de la possibilité, que possèdent les spectrographes utilisés, de garder une réponse linéaire lors des changements d'amplification.

Jusqu'à 10  $\mu$ , une mesure unique du pouvoir réflecteur suffit au calcul de l'indice de réfraction, car la valeur de l'indice d'absorption reste en général négligeable à la précision de nos mesures. Nous avons simplement complété, dans la région proche de 3  $\mu$ , l'expérience par une mesure à travers une lame de fluorine.

Mais, à partir de 10  $\mu$ , le problème devient différent et il faut deux mesures distinctes. La seule substance transparente, après 10  $\mu$ , que l'eau n'attaque pas dans les conditions expérimentales, se trouve être le chlorure d'argent. Malgré d'assez grosses difficultés expérimentales, nous avons pu utiliser cette substance avec toute satisfaction.

Les résultats se résument dans les figures 24 et 25, mais ne paraissent pas aussi complets que nous l'aurions souhaité. En effet, il aurait été très intéressant d'explorer entièrement le domaine d'absorption, ce que nous ne pouvons pas faire avec nos conditions expérimentales actuelles.

Mais les constantes optiques de l'eau ont fait l'objet de très nombreuses études dont nous pouvons extraire quelques références [21, 73 à 75] et, tout récemment, Kislovskii a présenté un exposé très complet sur les constantes optiques de l'eau et de la glace, dans un domaine qui s'étend du début de l'infrarouge jusqu'aux microondes [42].

**2. Eau lourde.** — Une mesure directe du pouvoir réflecteur de l'eau lourde nous a permis d'obtenir la courbe de la figure 26, qui donne l'indice de réfraction de cette substance de 3 500 à 1 000  $\text{cm}^{-1}$ .

Toutes les bandes étant déplacées vers les basses fréquences, par rapport à  $\text{H}_2\text{O}$ , nous n'avons malheureusement pas pu effectuer de mesures pour la bande de libration.

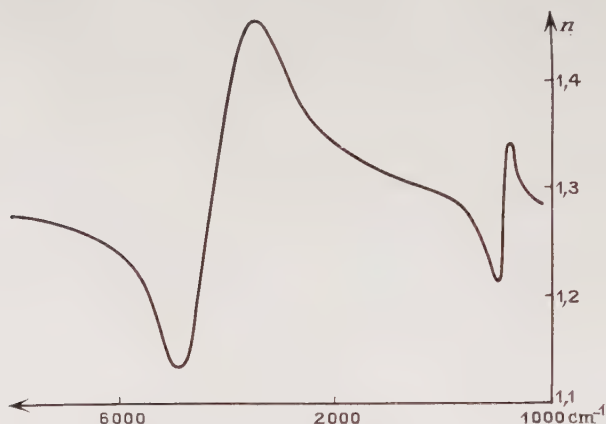


FIG. 26. — Indice de réfraction de l'eau lourde.

Cette troisième partie a été exclusivement consacrée à l'étude d'une méthode nouvelle, à une discussion de ses conditions d'emploi et à l'exposé des résultats obtenus.

Nous avons, toutes les fois où la chose s'est montrée possible, vérifié qu'aux limites des zones de transparence et d'absorption nos résultats coïncidaient avec ceux obtenus par les méthodes interférentielles, par exemple. Mais nous n'entrons pas dans le détail de ces comparaisons qui se sont montrées satisfaisantes, en général.

Nous verrons, dans la quatrième partie, quelles conclusions nous pouvons tirer de ces résultats.

## QUATRIÈME PARTIE

### INTERPRÉTATION DES RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

Donc, nos mesures nous ont permis l'obtention des constantes optiques  $n$  et  $\kappa$ , relativement à certains cas particuliers et cela sans faire aucune supposition préalable quant aux lois qui peuvent régir leurs variations. Nous allons aborder dans la quatrième partie la jonction entre ces données expérimentales et les quelques formules exposées dans la première partie.

Notre interprétation cherchera, tout d'abord, à définir une fréquence de résonance et à comparer son emplacement à celui de la fréquence d'absorption, différente en général de la précédente ; ces valeurs ne sont, bien entendu, valables que pour l'état liquide.

Nous tâcherons ensuite d'effectuer un rapprochement entre la courbe représentant le pouvoir réflecteur et celles représentant  $\kappa$  et  $2n\kappa$ .

La demi-largeur à mi-hauteur d'une bande de vibration représente une de ses caractéristiques importantes, dont nous étudierons la valeur et les variations d'une substance à l'autre.

Enfin nous aborderons le problème de la mesure des intensités et, dans le chapitre qui lui est consacré, nous pourrons effectuer de nombreuses comparaisons à des résultats fournis par d'autres méthodes.

Dans toute cette étude interviendra le problème de la liaison état liquide-état gazeux et il est possible, grâce à nos résultats, d'aborder la question.

Nous utiliserons les deux équations de la théorie classique, donnant  $n^2 - \kappa^2$  et  $2 n \kappa$ , telles que nous les avons écrites dans la première partie [formules (5)].

## I. Courbes expérimentales et courbes théoriques

1. **Tracé des courbes expérimentales  $2 n \kappa$  et  $n^2 - \kappa^2$ .** — Ces courbes vont nous permettre d'obtenir la valeur des coefficients figurant dans les formules de Ketteler et Helmholtz. Nous nous limiterons aux cas simples des bandes uniques très intenses et où  $\kappa$  se trouve déterminé sans ambiguïté : la bande  $\nu_{11}$  du benzène, la bande  $\nu_5$  pour le chloroforme et le bromoforme, la bande de valence du sulfure de carbone, la bande  $\nu_3$  du tétrachlorure de silicium et la vibration  $\nu_{\text{NO}_2}$  du nitrométhane (en laissant à l'écart la double bande du tétrachlorure de carbone).

Les figures 27 à 32 résument les résultats obtenus.

1. **Détermination de  $\nu_0$ .** — Si nous dérivons l'équation donnant  $2 n \kappa$  par rapport à  $\nu$ , nous voyons que la valeur  $\nu = \nu_0$  ne correspond pas au maximum de la courbe  $2 n \kappa$ , mais à celui de la courbe  $2 n \kappa \nu$ . Un simple calcul d'erreur nous montre que, pour les bandes étudiées ici, la différence entre les valeurs maximales des deux courbes  $2 n \kappa$  et  $2 n \kappa \nu$  ne dépasse jamais  $0,2 \text{ cm}^{-1}$ . Ceci se confirme d'ailleurs par le tracé expérimental des deux courbes. Nous ne tiendrons pas compte d'une telle différence et nous admettrons toujours, par la suite, que la valeur  $\nu_0$  correspond au nombre d'ondes du maximum de la courbe  $2 n \kappa$ .

2. **Valeur de  $(2 n \kappa)_{\text{max}}$ .** — Une simple lecture sur la courbe représentant  $2 n \kappa$  suffit.

3. **Détermination de  $\Gamma$ .** — La quantité  $\Delta$ , exprimée en  $\text{cm}^{-1}$  correspond à la demi-largeur à mi-hauteur de la courbe représentant  $2 n \kappa$  ; il s'agit d'une donnée expérimentale qui se mesure directement sur la courbe. Cette valeur expérimentale est reliée au coefficient  $\Gamma$  par la relation  $\Gamma = 2 \Delta / \nu_0$ .  $\Gamma$  est une constante sans dimension et correspond à une largeur de bande relative, donc paraît être indépendante de la situation de la bande dans le spectre. Nous obtenons le tableau IX.

TABEAU IX

|                                     | $\text{C}_6\text{H}_6$ | $\text{CHBr}_3$ | $\text{CHCl}_3$ | $\text{SiCl}_4$ | $\text{CS}_2$ | $\text{CH}_3\text{NO}_2$ |
|-------------------------------------|------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|---------------|--------------------------|
| $\nu_0 \text{ (cm}^{-1}\text{)}$    | 670                    | 651             | 755             | 600             | 1 500         | 1 557                    |
| $2 \Delta \text{ (cm}^{-1}\text{)}$ | 11                     | 18,5            | 19              | 15              | 35            | 33                       |
| $\Gamma$                            | 0,016 4                | 0,028           | 0,025           | 0,025           | 0,023         | 0,021                    |

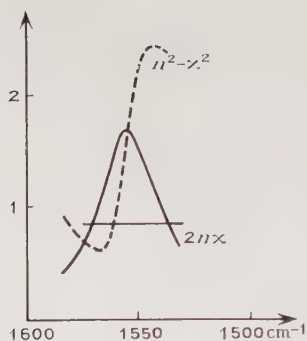


FIG. 27. — Courbes  $2n\kappa$  et  $n^2 - \kappa^2$  pour le nitrométhane.

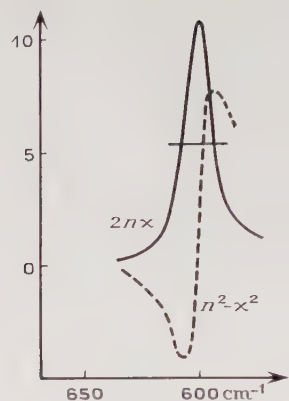


FIG. 28. — Courbes  $2n\kappa$  et  $n^2 - \kappa^2$  pour le benzène.

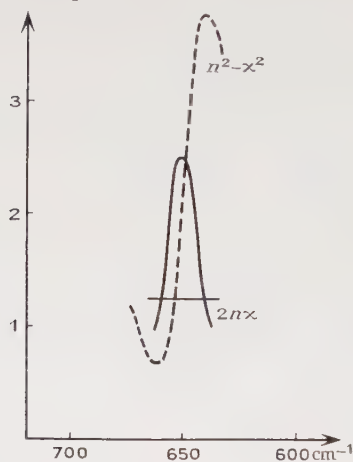


FIG. 29. — Courbes  $2n\kappa$  et  $n^2 - \kappa^2$  pour le bromoforme.

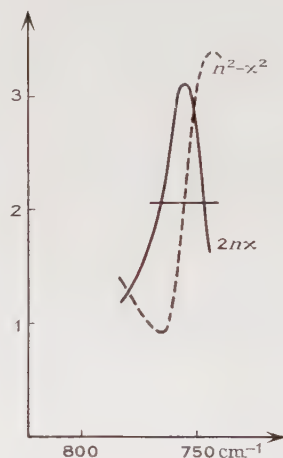


FIG. 30. — Courbes  $2n\kappa$  et  $n^2 - \kappa^2$  pour le chloroforme.

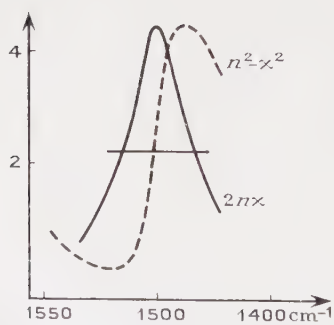


FIG. 31. — Courbes  $2n\kappa$  et  $n^2 - \kappa^2$  pour le sulfure de carbone.

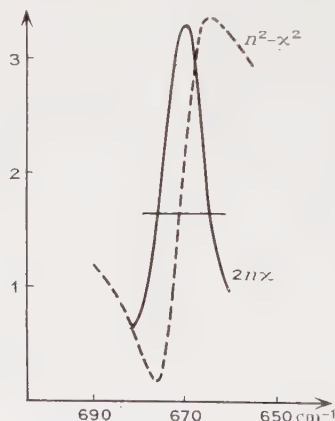


FIG. 32. — Courbes  $2n\kappa$  et  $n^2 - \kappa^2$  pour le tétrachlorure de silicium.

4. *Détermination de  $D$ .* — Nous avons admis tout à l'heure que, pour la valeur maximale de  $2 n \kappa$ , la fréquence de vibration est égale à  $\nu_0$ . Ceci nous permet d'écrire, en nous plaçant en  $\nu_0$ ,

$$(2 n \kappa)_{\max} = D \nu_0 / 2 \Delta = D / \Gamma ,$$

d'où la valeur de  $D$  (tableau X).

TABLEAU X

|                       | $C_6H_6$ | $CHBr_3$ | $CHCl_3$ | $CS_2$ | $SiCl_4$ | $CH_3NO_2$ |
|-----------------------|----------|----------|----------|--------|----------|------------|
| $(2 n \kappa)_{\max}$ | 3,31     | 2,48     | 4,23     | 4,42   | 10,70    | 1,70       |
| $D$                   | 0,054    | 0,069    | 0,106    | 0,100  | 0,27     | 0,036      |

2. *Tracé des courbes théoriques.* — Nous venons de calculer les coefficients  $D$  et  $\Gamma$  qui permettront, en connaissant la valeur de  $n_\infty$ , d'obtenir les valeurs théoriques de  $n$ ,  $\kappa$  et  $R$  correspondant à ces constantes.

$n_\infty$  correspond à la valeur que prendrait l'indice de réfraction de la substance en  $\nu_0$ , s'il n'y avait pas la bande considérée. Cette constante est fonction de l'indice de réfraction avant  $\nu_0$  et nos mesures ne nous donnent aucun renseignement à ce sujet.

La formule de Cauchy peut servir ici, lorsqu'on l'applique à des longueurs d'onde qui vont du visible à la région étudiée ; dans cette partie du spectre, les bandes sont en général faibles et l'indice de réfraction  $y$  est calculé de façon très précise par diverses méthodes de réfractométrie. Une extrapolation pour  $\lambda$  correspondant à  $\nu_0$ , sur la droite  $n = f(1/\lambda^2)$ , nous donne une très bonne approximation de  $n_\infty$ .

Nous nous sommes servie, pour ce calcul, des valeurs de Pfund [56] pour le sulfure de carbone et de Marvin [65] pour le tétrachlorure de silicium. D'autre part, M<sup>me</sup> J. Vincent avait déjà effectué un tel calcul pour le bromoforme [54], le benzène et le chloroforme [76] et F. Cordier [66] nous donne cette valeur pour le nitrométhane.

Nous possédons maintenant tous les paramètres figurant dans les équations (5), qu'il est donc possible de résoudre par rapport à  $n^2 - \kappa^2$  et  $2 n \kappa$ . Ceci nous donnera les variations de  $n$ ,  $\kappa$ ,  $R$  prévues par les équations de Ketteler et Helmholtz pour les valeurs de  $D$ ,  $\Gamma$  et  $n_\infty$  correspondant à chaque substance. La résolution de ces équations par rapport à  $n$  et à  $\kappa$  s'est effectuée sur machine à calculer électronique <sup>(1)</sup>.

Les figures 33 à 38 représentent la variation de  $n$ ,  $\kappa$ ,  $R$  en fonction de  $\nu/\nu_0$ . La valeur 1 sur l'échelle des abscisses correspond à  $\nu_0$ .

Il est intéressant de comparer les valeurs de  $n$  et  $\kappa$  obtenues, d'une part de façon expérimentale et, d'autre part, grâce à la résolution des équations de Ketteler et Helmholtz.

Ces comparaisons sont particulièrement faciles à effectuer pour les valeurs

<sup>(1)</sup> Calculs effectués à l'Office National d'Etudes et de Recherches Aérospatiales grâce à l'obligeance du service de M<sup>me</sup> L. Gaudferneau.

maximales et minimales de l'indice de réfraction et pour le maximum et la largeur à mi-hauteur de la courbe représentant le coefficient d'absorption.

Les tableaux XI et XII résument ces résultats et montrent qu'en général, il existe un bon accord entre les deux séries de valeurs.

TABLEAU XI. — Comparaison sur les courbes d'indice de réfraction

|                       | CH <sub>3</sub> NO <sub>2</sub> |       | C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> |       | CHBr <sub>3</sub> |       | CHCl <sub>3</sub> |       | CS <sub>2</sub> |       | SiCl <sub>4</sub> |       |
|-----------------------|---------------------------------|-------|-------------------------------|-------|-------------------|-------|-------------------|-------|-----------------|-------|-------------------|-------|
|                       | exp.                            | théo. | exp.                          | théo. | exp.              | théo. | exp.              | théo. | exp.            | théo. | exp.              | théo. |
| $n_{\max}$            | 1,60                            | 1,67  | 1,91                          | 2,01  | 1,96              | 1,96  | 2,23              | 2,15  | 2,20            | 2,24  | 2,99              | 2,92  |
| $n_{\min}$            | 0,98                            | 1,05  | 0,82                          | 0,96  | 0,965             | 1,19  | 0,74              | 0,80  | 0,81            | 0,97  | 0,33              | 0,34  |
| $n_{\max} - n_{\min}$ | 0,62                            | 0,62  | 1,09                          | 1,05  | 1,00              | 0,77  | 1,49              | 1,35  | 1,39            | 1,27  | 2,66              | 2,58  |

FIG. 33 à 38. — Courbes donnant  $n$ ,  $\kappa$  et  $R$  d'après les valeurs calculées à l'aide de la théorie classique.

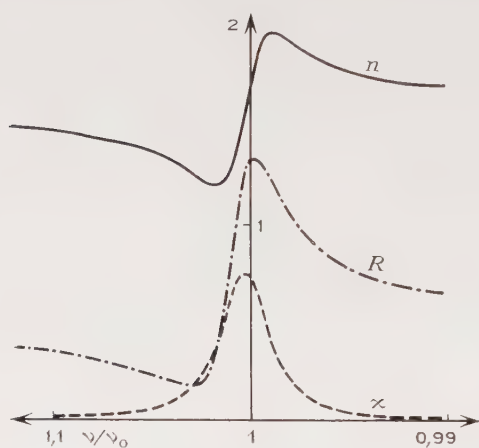


FIG. 33. — Nitrométhane.

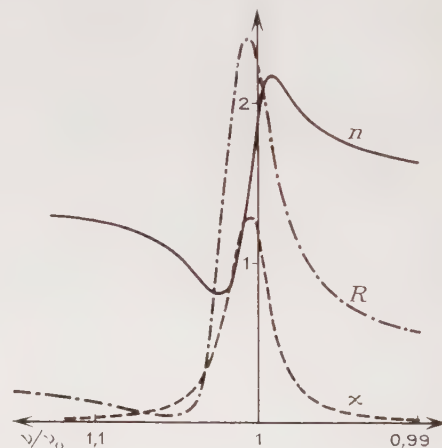


FIG. 34. — Benzène.

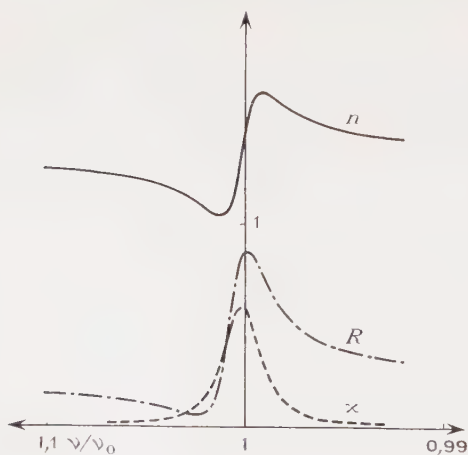


FIG. 35. — Bromoforme.

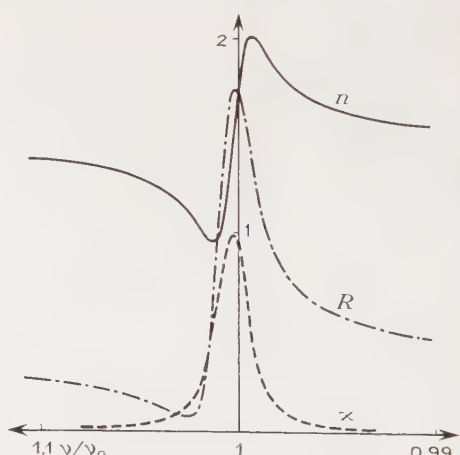


FIG. 36. — Chloroforme.

TABLEAU XII. — Comparaison sur les courbes d'indice d'absorption

|                 | CH <sub>3</sub> NO <sub>2</sub> |       | C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> |       | CHBr <sub>3</sub> |       | CHCl <sub>3</sub> |       | CS <sub>2</sub> |       | SiCl <sub>4</sub> |       |
|-----------------|---------------------------------|-------|-------------------------------|-------|-------------------|-------|-------------------|-------|-----------------|-------|-------------------|-------|
| $\kappa_{\max}$ | exp.                            | théo. | exp.                          | théo. | exp.              | théo. | exp.              | théo. | exp.            | théo. | exp.              | théo. |
| Largeur         | 0,60                            | 0,585 | 1,02                          | 1,00  | 0,81              | 0,74  | 1,22              | 1,27  | 1,20            | 1,20  | 2,49              | 2,49  |
|                 | 0,029                           | 0,030 | 0,020                         | 0,020 | 0,033             | 0,030 | 0,034             | 0,033 | 0,026           | 0,032 | 0,040             | 0,046 |

Ces tableaux nous montrent aussi, qu'à 5 à 6 % près, les valeurs de  $n_{\max} - n_{\min}$

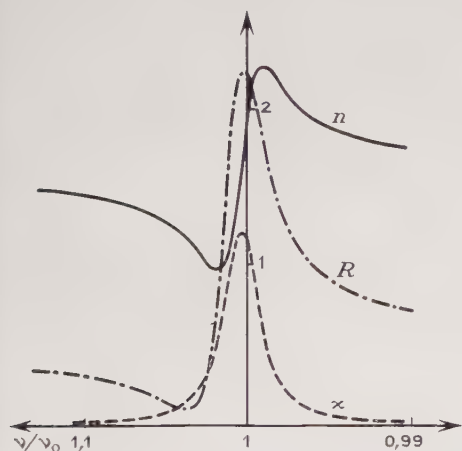


FIG. 37. — Sulfure de carbone.

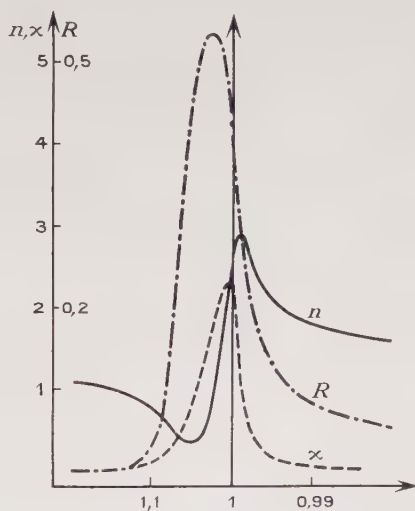


FIG. 38. — Tétrachlorure de silicium.

sont égales aux valeurs de  $\kappa_{\max}$ . Cette affirmation pourra nous servir lorsque la précision ne sera pas suffisante pour la détermination de  $\kappa$ .

**3. Emplacement des divers maximums. Comparaison.** — Ainsi que nous l'avons dit, la fréquence fondamentale  $\nu_0$  est donnée par le maximum de la courbe  $2n \times \nu$ , assimilable dans le cas ci-dessus au maximum de la courbe  $2n\kappa$ . Or les spectres d'absorption donnent la valeur maximale de  $\kappa$  et les spectres de réflexion le maximum de  $R$ . Il est donc très intéressant de connaître les différences existant entre les valeurs de ces divers maximums.

Soit  $\nu_1$  le nombre d'ondes du maximum de  $\kappa$  et  $\nu_2$  celui du maximum de  $R$ .

**1. Etude de  $\nu_1 - \nu_0$ .** — a) *Mesure.* — Nous pouvons obtenir une valeur de  $\nu_1$  sur les courbes théoriques, mais aussi sur les courbes expérimentales. Ceci permet une comparaison que résume le tableau XIII.

TABLEAU XIII

|                                     | SiCl <sub>4</sub> |   | CHBr <sub>3</sub> |   | C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> |   | CHCl <sub>3</sub> |     | CH <sub>3</sub> NO <sub>2</sub> |   | CS <sub>2</sub> |   |
|-------------------------------------|-------------------|---|-------------------|---|-------------------------------|---|-------------------|-----|---------------------------------|---|-----------------|---|
| $\nu_1 - \nu_0$ (cm <sup>-1</sup> ) | exp. théo.        |   | exp. théo.        |   | exp. théo.                    |   | exp. théo.        |     | exp. théo.                      |   | exp. théo.      |   |
|                                     | 5                 | 4 | 2                 | 2 | 2                             | 2 | 4                 | 3,4 | 5                               | 3 | 5               | 6 |

Il apparaît ainsi un très bon accord entre l'expérience et la théorie, surtout si l'on tient compte du gros coefficient d'erreur qui intervient dans le pointé des divers maximums.

b) *Etude de la variation de  $(\nu_1 - \nu_0)/\nu_0$ .* — On peut noter quelques points précis qui restent valables seulement lorsque les valeurs  $\Gamma$  restent sensiblement du même ordre de grandeur, ce qui est le cas ici :

$\nu_1$  est toujours déplacé vers le visible par rapport à  $\nu_0$  ;

il existe une variation régulière de  $(\nu_1 - \nu_0)/\nu_0$  en fonction de celle de  $D$  ;

la courbe qui relie  $(\nu_1 - \nu_0)/\nu_0$  à  $D$  passe par l'origine (fig. 39), ce que l'on pouvait prévoir. Pour une bande faible, en effet, la fréquence de vibration a bien pour valeur celle du maximum de  $\kappa$  (tableau XIV).

TABLEAU XIV. — Valeurs de  $\nu_0$ ,  $\nu_1 - \nu_0$ ,  $(\nu_1 - \nu_0)/\nu_0$  et  $D$ 

|                                     | CH <sub>3</sub> NO <sub>2</sub> | C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> | CHBr <sub>3</sub> | CS <sub>2</sub> | CHCl <sub>3</sub> | SiCl <sub>4</sub> |
|-------------------------------------|---------------------------------|-------------------------------|-------------------|-----------------|-------------------|-------------------|
| $\nu_0$ (cm <sup>-1</sup> )         | 1 557                           | 670                           | 651               | 1 500           | 755               | 600               |
| $\nu_1 - \nu_0$ (cm <sup>-1</sup> ) | 3                               | 2                             | 2                 | 6               | 3,4               | 4                 |
| $(\nu_1 - \nu_0)/\nu_0$             | 0,002 0                         | 0,002 5                       | 0,003 0           | 0,004 0         | 0,004 5           | 0,007 0           |
| $D$                                 | 0,036                           | 0,054                         | 0,069             | 0,10            | 0,106             | 0,27              |

On pourrait ainsi à priori, connaissant  $D$ , prévoir le déplacement, donc connaître la fréquence de vibration pour l'état liquide à partir d'une fréquence mesurée sur un spectre d'absorption.

2. *Etude du pouvoir réflecteur.* — Nous utiliserons uniquement les courbes théoriques du pouvoir réflecteur obtenues à partir de la relation

$$R = [(n - 1)^2 + \kappa^2] / [(n + 1)^2 + \kappa^2]$$

et des valeurs calculées de  $n$  et  $\kappa$ .

a) *Observation des courbes.* — Lorsqu'on se déplace, dans le domaine des fréquences, du proche infrarouge à l'infrarouge plus éloigné, on observe, bien avant la fréquence de vibration, une diminution lente et régulière du pouvoir réflecteur. Ce dernier atteint, en un large minimum, une valeur presque nulle, puis augmente très rapidement et passe par un maximum assez élevé et étroit, dont l'emplace-

ment est proche de la fréquence de vibration. Ensuite le pouvoir réflecteur décroît de nouveau régulièrement.

On peut caractériser ainsi la courbe du pouvoir réflecteur d'une bande de vibration intense d'une substance à l'état liquide par son intensité maximale, qui varie d'une bande à l'autre, et par son emplacement que l'on peut pointer avec précision.

b) *Variation du pouvoir réflecteur maximum.* — Le tableau XV et la courbe de la figure 40 nous montrent que  $R_{\max}$  est directement proportionnel à  $(2n\kappa)_{\max}$ .

On peut donc penser qu'il existe, par l'intermédiaire de  $(2n\kappa)_{\max}$ , une relation assez directe entre la valeur maximale du pouvoir réflecteur et l'intensité de la bande d'absorption.

c) *Variation de  $\nu_2 - \nu_0$ .* — Tout d'abord, contrairement à  $\nu_1$ ,  $\nu_2$  n'est pas tou-

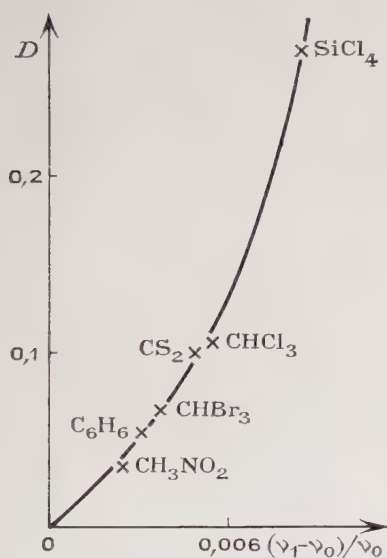


FIG. 39. — Distance relative des maximums de  $\kappa$  et  $2n\kappa$  en fonction de  $D$ .

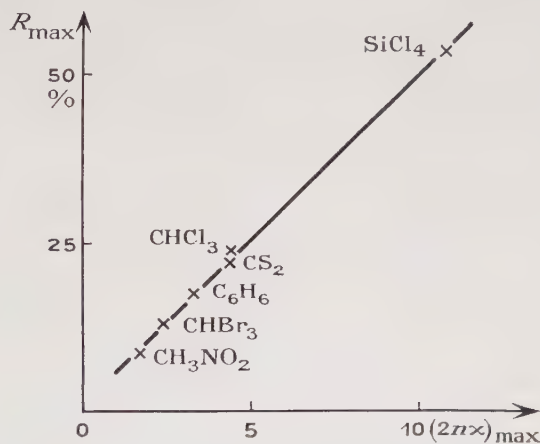


FIG. 40. — Courbe représentant  $(2n\kappa)_{\max}$  en fonction de  $R_{\max}$  (en pour cent).

TABEAU XV

|                     | $\text{CH}_3\text{NO}_2$ | $\text{CHBr}_3$ | $\text{C}_6\text{H}_6$ | $\text{CS}_2$ | $\text{CHCl}_3$ | $\text{SiCl}_4$ |
|---------------------|--------------------------|-----------------|------------------------|---------------|-----------------|-----------------|
| $R_{\max} (\%)$     | 8,7                      | 13,2            | 17,4                   | 22,0          | 23,9            | 53,7            |
| $(2n\kappa)_{\max}$ | 1,71                     | 2,46            | 3,29                   | 4,35          | 4,40            | 10,8            |

jours déplacé dans le même sens par rapport à  $\nu_0$ .

Il y a variation régulière, non de la valeur relative  $(\nu_2 - \nu_0)/\nu_0$ , mais de la valeur absolue du déplacement  $\nu_2 - \nu_0$  en fonction de l'intensité maximale du pouvoir réflecteur, ainsi que le montre le tableau XVI.

TABLEAU XVI

|                                  | <chem>CH3NO2</chem> | <chem>CHBr3</chem> | <chem>C6H6</chem> | <chem>CS2</chem> | <chem>CHCl3</chem> | <chem>SiCl4</chem> |
|----------------------------------|---------------------|--------------------|-------------------|------------------|--------------------|--------------------|
| $R_{\max} (\%)$                  | 8,7                 | 13,2               | 17,4              | 22               | 23,9               | 53,7               |
| $(\nu_2 - \nu_0)/\nu_0$          | - 0,001             | - 0,002            | 0,002             | 0,003            | 0,006              | 0,015              |
| $\nu_2 - \nu_0 (\text{cm}^{-1})$ | - 2                 | - 1,3              | + 1,3             | + 4,5            | + 4,5              | + 9                |

La courbe de la figure 41 représentant la variation de  $\nu_2 - \nu_0$  en fonction de  $R_{\max}$  pourrait permettre de trouver la valeur de  $\nu_0$  pour une bande dont l'intensité

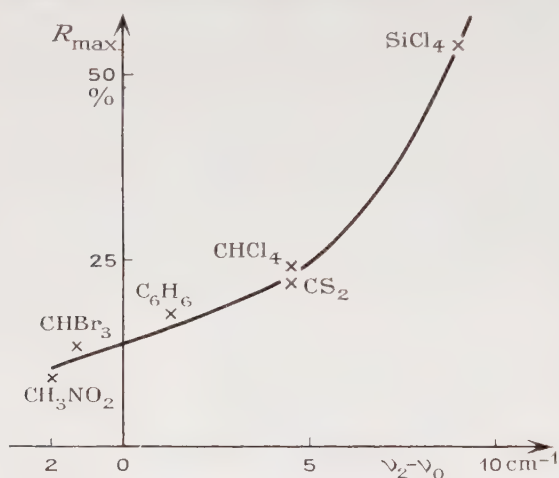


FIG. 41. — Distance des maximums de  $2n_x$  et  $R$  en fonction de  $R_{\max}$  (en pour cent).

serait du même ordre de grandeur à partir des valeurs de  $\nu_2$  et  $R_{\max}$  mesurées sur un spectre de réflexion.

Ces trois remarques nécessitent aussi des valeurs voisines de  $\Gamma$ .

Ces résultats sont valables pour des liquides, dans les limites des valeurs que nous avons mesurées, mais rien ne peut nous permettre de justifier une extrapolation éventuelle. En effet, il est bien connu que, pour une bande faible, la courbe représentant le pouvoir réflecteur s'aplatit et devient difficile à pointer

avec précision et, pour les bandes très fortes des solides, le maximum plafonne pendant un certain intervalle spectral au voisinage de  $100\%$ . Dans ce cas d'ailleurs, il y a lieu d'envisager deux fréquences pour les caractériser.

## II. Détermination de la fréquence de vibration à l'état gazeux

La valeur  $\nu_0$  considérée jusqu'à présent représente, en nombre d'ondes, la fréquence de vibration pour la substance à l'état liquide.

Nous avons admis, dans la première partie, que l'introduction du champ de Lorentz ne nous empêchait pas d'appliquer les formules classiques de la dispersion, à condition de faire intervenir des changements dans la valeur de certaines constantes. Nous obtenions ainsi un déplacement de la fréquence fondamentale.

Reprenons les formules de la première partie,

$$D \nu_0^2 = \bar{D} \bar{\nu}_0^2 \left( \frac{n_x^2 + 2}{3} \right)^2, \quad \nu_0^2 = \bar{\nu}_0^2 - D \nu_0^2 \frac{1}{n_x^2 + 2},$$

où les quantités surmontées d'un trait correspondent à l'état gazeux. (Nous pouvons écrire ces relations de cette façon car la valeur que prendrait l'indice de réfraction de la substance à l'état gazeux, si la bande considérée n'existait pas, reste toujours très proche de 1.)

Nous en tirons

$$\nu_0^2 = \nu_0^2 \left( 1 + \frac{D}{n_\infty^2 + 2} \right).$$

La différence dépend uniquement, par l'intermédiaire de  $D$ , de l'intensité de la bande considérée et, par celui de  $n_\infty$ , de la valeur de l'indice de réfraction de la substance à l'état liquide si la bande n'existait pas.

Le tableau XVII donne  $\nu_0$ ,  $D$ ,  $n_\infty$  et  $\Delta\nu$ .

TABLEAU XVII

|                           | CH <sub>3</sub> NO <sub>2</sub> | C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> | CHBr <sub>3</sub> | CHCl <sub>3</sub> | CS <sub>2</sub> | SiCl <sub>4</sub> |
|---------------------------|---------------------------------|-------------------------------|-------------------|-------------------|-----------------|-------------------|
| $\nu_0$                   | 1 557                           | 670                           | 651               | 755               | 1 500           | 600               |
| $D$                       | 0,036                           | 0,054                         | 0,069             | 0,11              | 0,100           | 0,27              |
| $n_\infty$                | 1,36                            | 1,48                          | 1,57              | 1,44              | 1,58            | 1,34              |
| $\Delta\nu_{\text{théo}}$ | 6                               | 4,5                           | 5                 | 11                | 20              | 20                |

Il faut bien se rappeler que ces résultats ne font intervenir qu'un seul phénomène, alors que les causes de déplacement des fréquences, lorsqu'on passe de l'état liquide à l'état gazeux, sont très nombreuses. Néanmoins le déplacement prévu apparaît assez important, particulièrement pour une bande aussi intense que celle du tétrachlorure de silicium. On peut donc penser que dans le cas de bandes aussi intenses le rôle du champ interne est prépondérant.

Il est difficile de comparer ces résultats à des valeurs expérimentales de déplacements. En effet, dans la littérature, les valeurs attribuées à ces fréquences fondamentales, pour des bandes aussi intenses, varient d'un auteur à l'autre. Pour que la comparaison puisse être efficace, il faudrait d'ailleurs que les mesures à l'état liquide et à l'état gazeux aient lieu dans les mêmes conditions expérimentales.

On peut citer [67] les valeurs de 1 510 cm<sup>-1</sup> et de 1 535 cm<sup>-1</sup> pour le sulfure de carbone à l'état liquide et à l'état gazeux, 670 cm<sup>-1</sup> et 672 cm<sup>-1</sup> pour le benzène dans les états correspondants.

Mais nous pouvions, en gardant les mêmes conditions spectrographiques utilisées pour nos mesures par réflexion, essayer de pointer le maximum d'absorption de la bande à l'état gazeux. On mesure évidemment l'emplacement du maximum de  $\alpha$ , mais on peut supposer que, pour une substance gazeuse, la différence entre les deux maximums  $2n\alpha$  ou  $\alpha$  reste négligeable.

TABLEAU XVIII

|                                       | C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> | CHCl <sub>3</sub> | CHBr <sub>3</sub> |
|---------------------------------------|-------------------------------|-------------------|-------------------|
| $\Delta\nu_{\text{champ de Lorentz}}$ | 4,5                           | 11                | 20                |
| $\Delta\nu_{\text{expérimental}}$     | 2                             | 15                | 32                |

Une telle mesure s'est heurtée à quelques difficultés et nous l'avons menée à bien, seulement pour le benzène, le chloroforme et le sulfure de carbone.

Le tableau XVIII montre bien que le déplacement prévu par le champ de Lorentz n'est pas seul en cause. Il ne suffit absolument pas à prévoir le déplacement réel, qui doit tenir compte de toutes les formes d'interactions moléculaires.

### III. Largeur de bande

Les interactions moléculaires jouent aussi un rôle prépondérant dans la largeur d'une bande de vibration à l'état liquide et aucune théorie ne peut, à l'heure actuelle, rendre compte du phénomène. L'emploi de certaines formules empiriques, reliant la largeur de la bande à certaines caractéristiques macroscopiques de la molécule, ne trouve sa justification que dans l'étude de molécules d'une même série, où seul varie un atome constituant et où la vibration étudiée est toujours la même.

L'obligation où nous étions d'étudier des bandes isolées particulièrement intenses ne nous a pas permis d'envisager de telles séries et les molécules, auxquelles nous avons affaire, sont parfois très dissemblables. Ces molécules, de plus, si l'on excepte le sulfure de carbone possèdent plus de trois atomes. Il serait donc tout à fait utopique, dans ces conditions, de vouloir généraliser ici des résultats obtenus par divers auteurs pour les largeurs de raies de vibration-rotation à l'état gazeux. En effet, ces résultats concernent presque uniquement des molécules diatomiques, dont on peut étudier le comportement à des pressions diverses en les mélangeant à des molécules inertes diatomiques ou même monoatomiques pour éliminer les interactions propres aux molécules étudiées.

**1. Récapitulation des résultats.** — Nous avons déjà donné les résultats pour six bandes bien définies, mais nous pouvons aussi, à partir des résultats de la troisième partie, tracer les courbes  $2n\kappa$  pour  $\text{CCl}_4$  et pour toute une série de substances, les dérivés monosubstitués du benzène. Ces courbes nous donnent immédiatement  $2\Delta$  et  $\Gamma$ .

En outre, pour une série de bandes plus faibles, où la précision de nos mesures ne nous permettait pas d'obtenir  $\kappa$ , nous donnons une valeur de la largeur de bande en utilisant l'approximation suivante.

Tout d'abord nous supposons que, de même que pour les bandes faibles  $\nu_1$  est proche de  $\nu_0$ , de même  $\Delta_\kappa$  est voisin de la valeur réelle  $\Delta_{2n\kappa}$ . Ensuite nous admettons que  $\nu_{n\min} - \nu_{n\max} = 2\Delta$ ;  $\nu_{n\max}$  et  $\nu_{n\min}$  correspondent aux nombres d'onde du maximum et du minimum observés sur la courbe représentant l'indice de réfraction.

Le tableau XIX présente les valeurs obtenues pour  $\Delta$  et  $\Gamma$  pour ces deux séries de substances.

**2. Etude comparée des largeurs de bande.** — *1. Benzène et dérivés.* — C'est la seule série où l'on peut mesurer la largeur de bande de la même vibration pour toute une suite de constituants à même radical.

Puisqu'il s'agit, ainsi que nous l'avons admis, d'une vibration C-H, les fréquences restent très voisines, donc les valeurs comparées restent les mêmes, que l'on considère la largeur absolue  $2\Delta$  ou la largeur relative  $\Gamma$ .

Le benzène, le fluorobenzène, le chlorobenzène et le bromobenzène possèdent, pour cette vibration C-H, une bande dont la largeur est de beaucoup la plus faible que nous ayons étudiée.

La substitution de l'atome de fluor, de chlore ou de brome à un atome d'hydrogène de la molécule de benzène n'apporte aucune variation décelable et la valeur obtenue reste, dans les limites de notre précision, constante. Seule la substitution de l'atome d'iode entraîne un très léger élargissement. On peut supposer que le volume de ce dernier cause une certaine gêne pour les vibrations C-H, dont l'élargissement est la conséquence.

Le radical  $\text{CH}_3$  se comporte, à ce point de vue, comme un atome de fluor ou de chlore et il n'entraîne aucun changement par rapport à la largeur de bande de la molécule de benzène.

La présence des radicaux  $\text{OCH}_3$  et  $\text{CN}$  cause un léger élargissement.

Seule la bande de l'aniline possède une largeur tout à fait anormale et ceci n'est certainement pas dû à la masse du radical  $\text{NH}_2$ , qui reste faible, mais sans doute à la polarité des atomes d'hydrogène du radical amine, qui interférerait avec celle des atomes de la vibration C-H.

**2. Autres substances.** — Les molécules de bromoforme et de chloroforme présentent, pour les vibrations  $\nu_5$  de C-Cl et C-Br, des largeurs absolues égales, mais des largeurs relatives différentes.

Il est difficile de comparer les résultats fournis par  $\text{SiCl}_4$  et  $\text{CCl}_4$ . Premièrement la résonance de Fermi risque de causer un élargissement spécial. Ensuite, la proximité des deux bandes ne peut permettre une mesure sûre de leur largeur.

En considérant les molé-

TABLEAU XIX. — Largeurs de bande

|                                                | $\nu_0$ (cm <sup>-1</sup> )            | $2\Delta$ (cm <sup>-1</sup> ) | $\Gamma$ |
|------------------------------------------------|----------------------------------------|-------------------------------|----------|
| Valeurs obtenues<br>sur les courbes $2n\alpha$ | $\text{C}_6\text{H}_6$ 670             | 11                            | 0,016 4  |
|                                                | $\text{C}_6\text{H}_5\text{F}$ 750     | 11                            | 0,014 5  |
|                                                | $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ 739    | 11                            | 0,015    |
|                                                | $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$ 733    | 11,5                          | 0,016    |
|                                                | $\text{C}_6\text{H}_5\text{I}$ 729     | 15                            | 0,020    |
|                                                | $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ 727  | 11                            | 0,015    |
|                                                | $\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$ 755    | 13,5                          | 0,018    |
|                                                | $\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_3$ 752 | 14                            | 0,018 5  |
|                                                | $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ 750  | 19,5                          | 0,026    |
|                                                | $\text{CHCl}_3$ 755                    | 19                            | 0,025    |
|                                                | $\text{CHBr}_3$ 651                    | 18,5                          | 0,028    |
|                                                | $\text{CCl}_4$ 783                     | 16                            | 0,020    |
|                                                | 760                                    | 18                            | 0,024    |
|                                                | $\text{SiCl}_4$ 600                    | 15                            | 0,025    |
|                                                | $\text{CS}_2$ 1 500                    | 35                            | 0,023    |
|                                                | $\text{CH}_3\text{NO}_2$ 1 557         | 33                            | 0,021    |

|                                       | $\nu_1$ (cm <sup>-1</sup> )           | $\nu_{n\min} - \nu_{n\max}$ | $\Gamma$ |
|---------------------------------------|---------------------------------------|-----------------------------|----------|
| Valeurs obtenues<br>sur la courbe $n$ | $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$ 798 | 18                          | 0,022    |
|                                       | 756                                   | 9                           | 0,012    |
|                                       | 740                                   | 12                          | 0,016    |
|                                       | $\text{C}_2\text{H}_2\text{Br}_4$ 615 | 16                          | 0,026    |
|                                       | 582                                   | 7                           | 0,012    |
|                                       | 560                                   |                             |          |
|                                       | $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ 1 714      | 18                          | 0,011    |
|                                       | 1 358                                 | 18                          | 0,013    |
|                                       | 1 224                                 | 16                          | 0,013    |
|                                       | $\text{H}_2\text{O}$ 3 480            | 400                         | 0,120    |
|                                       | 1 650                                 | 385                         | 0,050    |
|                                       | $\text{D}_2\text{O}$ 2 550            | 340                         | 0,130    |
|                                       | 1 215                                 | 45                          | 0,040    |

cules  $\text{CH}_3\text{NO}_2$  et  $\text{CS}_2$ , on observe, pour les bandes étudiées, un élargissement absolu assez important, alors que la valeur relative reste assez proche de ce que nous observions précédemment.

Ce qui paraîtrait donc caractériser une bande serait sa largeur relative et non pas sa largeur absolue.

Les valeurs moins précises, obtenues pour le tétrachloréthane et le tétrabrométhane, semblent nous montrer que, pour des vibrations différentes d'une même substance, on peut observer une variation importante de la largeur. Toutefois l'élargissement relatif, lorsqu'on passe de la vibration C-Cl à  $798\text{ cm}^{-1}$  à son homologue C-Br à  $615\text{ cm}^{-1}$ , varie dans le même sens que celui observé dans le cas du chloroforme et du bromoforme.

Les trois vibrations de l'acétone qui donnent lieu à des anomalies de dispersion assez similaires possèdent des largeurs très voisines.

L'eau et l'eau lourde se comportent de façon identique l'une par rapport à l'autre et, pour chacune des deux bandes, l'ordre de grandeur reste le même. Mais de telles valeurs n'ont aucune commune mesure avec les résultats obtenus pour les autres substances et ne peuvent s'expliquer que par un phénomène d'interaction entre les diverses molécules, chaque vibration étant certainement gênée par celles de ses voisines et ce résultat reste valable pour l'eau et pour l'eau lourde.

3. **Conclusion.** — Nous sommes amenée à émettre en conclusion de ces mesures de largeurs de bande seulement quatre constatations :

la largeur absolue (en  $\text{cm}^{-1}$ ) semble être fonction de l'emplacement de la bande dans le spectre. Il paraît donc plus intéressant de caractériser une bande par sa largeur relative, soit  $\Gamma = 2\Delta/\nu_0$  ;

il n'existe aucun rapport direct ni avec l'intensité réelle de la bande, ni avec l'importance de l'anomalie de dispersion et le cas de l'eau en est un exemple frappant ;

aucune relation n'apparaît avec le nombre de molécules par centimètre cube ;

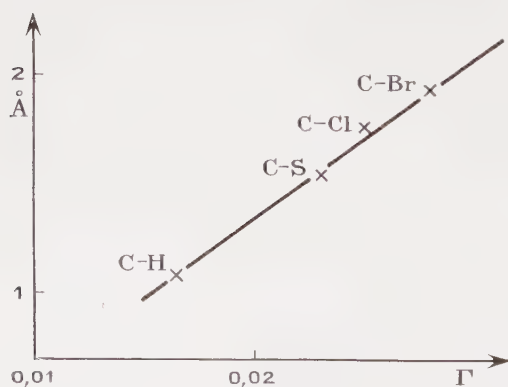


FIG. 42. — Variation de  $\Gamma$  en fonction de la distance interatomique en angströms.

ques C-H, C-Cl, C-Br [77] et C-S [67] (tableau XX).

la valeur très faible de la largeur de bande du benzène pourrait être due au fait qu'il s'agit d'une vibration C-H.

Il existe pourtant une relation de proportionnalité entre la longueur de la liaison correspondant à la vibration et la largeur relative de la bande. Ce résultat n'est vérifiable que dans le cas simple du benzène, du bromoforme, du chloroforme et du sulfure de carbone, pour lesquels nous avons trouvé dans la littérature les valeurs des distances interatomiques

TABLEAU XX

|                            | C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> | CS <sub>2</sub> | CHCl <sub>3</sub> | CHBr <sub>3</sub> |
|----------------------------|-------------------------------|-----------------|-------------------|-------------------|
|                            | C-H                           | C-S             | C-Cl              | C-Br              |
| Distance interatomique (Å) | 1,08                          | 1,54            | 1,76              | 1,93              |
| $\Gamma$                   | 0,016 4                       | 0,023           | 0,025             | 0,028             |

Il est très frappant néanmoins de constater, ainsi que le montre la figure 42, que la relation entre ces deux grandeurs est linéaire. C'est, à notre connaissance, la première fois que ce résultat est signalé. Nous pensons, toutefois, que ceci ne peut se généraliser que dans le cadre de vibrations fondamentales de valence et lorsqu'un des deux atomes, ici celui du carbone, reste le même.

#### IV. Intensités

1. **Détermination.** — 1. *Bandes très intenses,  $n_\infty$  est connu.* — Nous avons donné dans la première partie la relation entre  $A$ ,  $\nu_0$ ,  $n_\infty$  et  $D$  qui s'écrit

$$(11) \quad A = \frac{\pi^2 \nu_0^2 D}{n_\infty} = \frac{\pi^2 \nu_0 (2 n \kappa)_{\max} 2 \Delta}{n_\infty}.$$

La connaissance de  $\nu_0$ ,  $(2 n \kappa)_{\max}$  et  $\Delta$  fournit donc instantanément la valeur de l'intensité  $A$ .

Cette méthode d'obtention se caractérise par son extrême simplicité. Malheureusement sa précision reste faible. En effet,

$$\frac{dA}{A} = \frac{dn_{\nu_0}}{n_{\nu_0}} + \frac{d\kappa_{\nu_0}}{\kappa_{\nu_0}} + \frac{d\Delta}{\Delta} + \frac{dn_\infty}{n_\infty} + \frac{d\nu_0}{\nu_0}$$

et nous savons en particulier que les erreurs relatives  $d\kappa/\kappa$  et  $d\Delta/\Delta$  sont très élevées.

Dans les meilleures conditions, il faut considérer que l'erreur relative sera, au minimum, de 10 % et qu'elle pourra même atteindre 20 %, pour des conditions expérimentales moins favorables (nécessité d'ouvrir trop les fentes du spectrographe, par exemple).

Mais l'intensité extrêmement forte des bandes que nous avons étudiées rend la mesure de cette grandeur très aléatoire par des mesures classiques de transmission et d'évaluation du coefficient d'absorption et l'utilisation de la substance en solution oblige l'opérateur à introduire les interactions soluté-solvant.

Donc pour une simple mesure de l'intensité globale d'une bande, une méthode indirecte, même avec un gros coefficient d'erreur, nous paraît préférable.

2. *Bandes intenses,  $n_\infty$  n'est pas connu.* — La mesure de  $n_\infty$  se montre difficile pour les dérivés monosubstitués du benzène, par exemple, car la présence de bandes très intenses et très nombreuses, entre le visible et la région étudiée, entraîne de grosses variations dans la valeur de l'indice de réfraction.

Dans ce cas, nous supposons que la courbe représentant  $\kappa$  suit la variation de Lorentz ; ceci, pour des valeurs maximales de  $\kappa$  inférieures à 1, reste une approximation valable.

Nous écrivons, en nous plaçant en  $\nu_1$ , nombre d'ondes du maximum de  $\kappa$ ,

$$(12) \quad A = 4 \pi^2 \Delta \kappa_{\max} \nu_0.$$

(La demi-largeur, figurant dans cette formule, correspond à celle mesurée sur la courbe  $\kappa$  et non pas à celle de la courbe  $2n\kappa$ .)

3. *Bandes moins intenses.* — Dans ce cas, nous avons seulement donné les variations de l'indice de réfraction et aucun renseignement quant à la valeur de  $\kappa$ .

Mais, les tableaux XI et XII le montrent, pour de faibles valeurs de  $\kappa_{\max}$  ( $< 0,6$ ) nous pouvons admettre, dans les limites de notre précision, que  $n_{\max} - n_{\min} \simeq \kappa_{\max}$ . Une telle approximation nous permet d'obtenir l'intensité d'un certain nombre d'autres bandes :

$$(13) \quad A = 4 \pi^2 (n_{\max} - n_{\min}) \Delta n \nu_0.$$

Nous évaluons  $\Delta$  sur la courbe de l'indice de réfraction, comme dans le chapitre précédent.

4. *Tableau des valeurs obtenues.* — Nous classons nos résultats en trois groupes différents suivant la formule employée et nous donnons leurs valeurs en  $\text{cm}^{-2}$  et en darks (tableau XXI).

2. *Comparaison des résultats.* — Nous constatons tout d'abord [formule (11)]

TABLEAU XXI. — Valeurs des intensités

|                                      |                                    | $\nu$<br>( $\text{cm}^{-1}$ ) | $A$<br>( $10^{-5} \text{ cm}^{-2}$ ) | $d$  | $M$   | $A$<br>( $10^{-4}$ darks) | $A/\nu_0$<br>( $\text{cm}^{-1}$ ) |
|--------------------------------------|------------------------------------|-------------------------------|--------------------------------------|------|-------|---------------------------|-----------------------------------|
| Valeurs obtenues par la formule (11) | $\text{CH}_3\text{NO}_2$           | 1 557                         | 6,5                                  | 1,13 | 61    | 3,5                       | 420                               |
|                                      | $\text{C}_6\text{H}_6$             | 670                           | 1,6                                  | 0,88 | 78    | 1,4                       | 240                               |
|                                      | $\text{CHBr}_3$                    | 651                           | 1,85                                 | 2,89 | 253   | 1,6                       | 280                               |
|                                      | $\text{CHCl}_3$                    | 755                           | 4,2                                  | 1,50 | 119   | 3,3                       | 550                               |
|                                      | $\text{CS}_2$                      | 1 500                         | 14                                   | 1,26 | 76    | 8,4                       | 940                               |
|                                      | $\text{SiCl}_4$                    | 600                           | 7,8                                  | 1,48 | 170   | 9                         | 1 300                             |
|                                      |                                    |                               |                                      |      |       |                           |                                   |
| Valeurs obtenues par la formule (12) | $\text{C}_6\text{H}_5\text{F}$     | 750                           | 1,2                                  | 1,02 | 96    | 1                         | 160                               |
|                                      | $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$    | 739                           | 1,15                                 | 1,11 | 112,5 | 1,15                      | 160                               |
|                                      | $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$    | 733                           | 1,2                                  | 1,50 | 157   | 1,25                      | 160                               |
|                                      | $\text{C}_6\text{H}_5\text{I}$     | 729                           | 1,2                                  | 1,83 | 204   | 1,35                      | 160                               |
|                                      | $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$  | 727                           | 0,9                                  | 0,87 | 92    | 0,95                      | 130                               |
|                                      | $\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$    | 755                           | 0,9                                  | 1,01 | 103   | 0,90                      | 120                               |
|                                      | $\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_3$ | 752                           | 1,1                                  | 1,00 | 108   | 1,2                       | 150                               |
|                                      | $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$  | 750                           | 1,4                                  | 1,02 | 93    | 1,3                       | 190                               |
|                                      | $\text{CCl}_4$                     | 783                           | 3,6                                  | 1,60 | 154   | 3,4                       | 460                               |
|                                      |                                    | 760                           | 3,0                                  |      |       | 2,9                       | 390                               |
| Valeurs obtenues par la formule (13) | $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$  | 798                           | 1,0                                  | 1,60 | 168   | 1,6                       | 190                               |
|                                      |                                    | 756                           | 0,13                                 |      |       | 0,14                      | 17                                |
|                                      |                                    | 740                           | 0,6                                  |      |       | 0,7                       | 80                                |
|                                      | $\text{C}_2\text{H}_2\text{Br}_4$  | 615                           | 0,7                                  | 2,96 | 346   | 0,8                       | 110                               |
|                                      |                                    | 582                           | 0,05                                 |      |       |                           |                                   |
|                                      |                                    | 560                           |                                      |      |       |                           |                                   |
|                                      | $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$         | 1 714                         | 2                                    | 0,79 | 58    | 1,5                       | 120                               |
|                                      |                                    | 1 358                         | 1,3                                  |      |       | 1                         | 95                                |
|                                      |                                    | 1 224                         | 1,3                                  |      |       | 1                         | 105                               |
|                                      | $\text{H}_2\text{O}$               | 3 480                         | 96                                   | 1    | 18    | 176                       | 2 700                             |
|                                      |                                    | 1 650                         | 3,3                                  |      |       | 60                        | 200                               |
|                                      | $\text{D}_2\text{O}$               | 2 550                         | 53                                   | 1,1  | 20    | 105                       | 2 100                             |
|                                      |                                    | 1 215                         | 1,4                                  |      |       | 28                        | 110                               |

que l'intensité est directement reliée au nombre d'ondes, ce qui explique que certains auteurs appellent « intensité » d'une bande la quantité  $A/\nu_0$ .

Donc, première constatation, la quantité  $A$  sera d'autant plus grande que la bande, toutes choses restant égales, sera plus proche du visible. Une anomalie de dispersion identique donnera lieu à une bande beaucoup plus intense dans le proche infrarouge.

Ainsi, la bande du tétrachlorure de silicium dont l'anomalie de dispersion est vraiment exceptionnelle pour un liquide, puisque l'indice d'absorption  $\kappa$  atteint la valeur 2,4, possède une intensité à peine plus grande que celle de la vibration  $\text{NO}_2$  du nitrométhane.

Ensuite, la quantité  $A$  est proportionnelle à la largeur de bande. Ces deux facteurs conditionnent les très grandes valeurs obtenues pour l'intensité des bandes de l'eau à  $3\,480\text{ cm}^{-1}$  et de l'eau lourde à  $2\,550\text{ cm}^{-1}$ , qui, malgré une faible anomalie de dispersion, possèdent des intensités dix fois supérieures à celles des autres bandes les plus fortes.

Le troisième facteur, qui intervient, correspond à l'anomalie de dispersion.

a) *Benzène et ses dérivés.* — L'intensité de cette bande C-H est toujours inférieure à la valeur 1,6 obtenue pour la bande correspondante du benzène.

Toutes les substitutions effectuées à l'aide des halogènes paraissent, à la précision de nos mesures, conduire au même résultat et l'intensité garde la même valeur, qu'il s'agisse du fluorobenzène ou de l'iodobenzène.

Nous avons observé précédemment un léger élargissement, lorsqu'on passait du fluor à l'iode, mais ce dernier est entièrement compensé par une diminution du maximum de  $\kappa$ . On peut penser que, comme il s'agit ici d'une vibration C-H, le changement de l'halogène joue un rôle moins important que dans le cas d'une vibration carbone-halogène.

Les valeurs différentes obtenues pour les autres dérivés proviennent sans doute de la forme des radicaux. On constate que les radicaux  $\text{CH}_3$  et  $\text{CN}$ , qui donnent lieu à des largeurs de bande différentes, se comportent de façon identique quant à la valeur finale de l'intensité.

On peut supposer que la forte intensité de la bande de l'aniline, due essentiellement à son extrême largeur, provient d'une interaction radical-noyau.

b) *Liaison C-Cl et C-Br.* — Que l'on considère les constantes  $A$  ou  $A/\nu_0$ , l'intensité de la bande C-Br du bromoforme est, dans les deux cas, inférieure à celle de la bande correspondante du chloroforme et cela malgré l'élargissement observé dans le cas du bromoforme.

De même, les intensités des bandes C-Br ( $615$  et  $582\text{ cm}^{-1}$ ) du tétrabrométhane sont inférieures aux intensités des bandes correspondantes du tétrachloréthane ( $798$  et  $756\text{ cm}^{-1}$ ). On peut donc admettre que, dans des substances analogues, de même structure, de même symétrie, pour une même vibration carbone-halogène, où seul varie l'halogène, le composé comportant l'halogène le plus léger possède la vibration la plus intense.

La résonance de Fermi, qui se produit pour le tétrachlorure de carbone, empêche toute comparaison entre  $\text{CCl}_4$  et  $\text{SiCl}_4$ .

c) *Eau, eau lourde.* — Les valeurs obtenues pour l'eau et l'eau lourde confirment, dans le cas de  $\nu_1$  et  $\nu_3$ , notre supposition que le substituant le plus lourd entraîne, pour une vibration identique, une intensité moindre.

L'intensité exceptionnelle de ces bandes, due à leur très grande largeur, place ces deux substances dans une catégorie à part très différente des autres substances étudiées.

3. **Intensités à l'état liquide et à l'état gazeux.** — Reprenons les formules donnant l'intensité globale. Nous avons  $A_{\text{liq.}} = D \nu_0^2 \pi^2 / n_\infty$  et  $A_{\text{gaz}} = \bar{D} \bar{\nu}_0^2 \pi^2$ , d'où

$$A_{\text{liq.}} / A_{\text{gaz}} = D \nu_0^2 \pi^2 / n_\infty \bar{D} \bar{\nu}_0^2 \pi^2,$$
ce qui, d'après les relations entre  $\bar{D} \bar{\nu}_0^2$  et  $D \nu_0^2$ , donne

$$\frac{A_{\text{liq.}}}{A_{\text{gaz}}} = \left( \frac{n_\infty^2 + 2}{3} \right)^2 \frac{1}{n_\infty}.$$

Cette formule n'est absolument pas nouvelle [64, 78] et peut se déduire de la simplification de calculs plus complexes [79]. Nous obtenons le tableau XXII.

Le rapport  $A_{\text{liq.}}/A_{\text{gaz}}$  ainsi déterminé est uniquement fonction de la valeur que prendrait l'indice de réfraction du liquide étudié, si la bande envisagée n'existait pas. Ni la position, ni l'intensité de cette même bande n'interviennent.

TABLEAU XXII

|                                  | C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> | CHBr <sub>3</sub> | CHCl <sub>3</sub> | CH <sub>3</sub> NO <sub>2</sub> | CS <sub>2</sub> | SiCl <sub>4</sub> |
|----------------------------------|-------------------------------|-------------------|-------------------|---------------------------------|-----------------|-------------------|
| $n_\infty$                       | 1,47                          | 1,57              | 1,44              | 1,36                            | 1,58            | 1,35              |
| $A_{\text{liq.}}/A_{\text{gaz}}$ | 1,31                          | 1,40              | 1,28              | 1,21                            | 1,42            | 1,20              |

4. **Autres résultats.** — 1. **Benzène.** — Les mesures de l'intensité de la bande  $\nu_{11}$  du benzène sont à l'état liquide très nombreuses et peuvent paraître a priori assez divergentes.

Tout d'abord, par des mesures du coefficient d'absorption Hisatsune & Jayadevappa [80] trouvent  $A_{\text{liq.}} = 0,87 \times 10^4$  darks. Mais cette valeur, qui est en désaccord avec la nôtre, reste aussi nettement inférieure à tout ce que proposent d'autres auteurs. Nous pensons que l'erreur provient de la méthode de mesure qui n'est pas adaptée à l'intensité de la bande.

Des calculs à partir de mesures de dispersion en dehors de la bande ont été effectués à la même époque à notre laboratoire et aux Etats-Unis.

Schatz [50] donne  $A_{\text{liq.}} = 1,4 \times 10^4$  darks ;

M<sup>me</sup> J. Vincent [76] donne  $A_{\text{liq.}} = 1,3 \times 10^4$  darks.

Une mesure du pouvoir réflecteur et une interprétation théorique des résultats permettent à Schatz de trouver une valeur égale à  $1,6 \times 10^4$  darks [81]. Rappelons que notre propre résultat est de  $1,45 \times 10^4$  darks.

Tous ces résultats ne sont donc nullement incompatibles avec la précision annoncée par les divers auteurs.

À l'état gazeux nous citerons le résultat de Spedding & Whiffen [82] qui proposent  $A_{\text{gaz}} = 0,86 \times 10^4$  darks. Ceci donne  $A_{\text{liq.}}/A_{\text{gaz}} = 1,7$ , rapport dont la valeur est très supérieure au chiffre de 1,30 prévu précédemment.

2. **Chloroforme, bromoforme.** — Plusieurs auteurs ont mesuré l'intensité de ces deux bandes par diverses méthodes. Mais nous devons rappeler que les résul-

tats de Lisitsa & Tsyashchenko [84], qui paraissent en très net désaccord avec toutes les autres valeurs obtenues, correspondent aux valeurs d'indices, publiées en 1959 et 1960 [22, 59, 83], très différentes des nôtres et qui viennent, en 1964, d'être réfutées (voir troisième partie).

Ceci établi, nous résumons dans le tableau XXIII les diverses valeurs obtenues en  $10^4$  darks.

Schatz & *al.* [81] donnent, pour des mesures par dispersion et par réflexion, des valeurs passant pour le chloroforme de  $2,8 \times 10^4$  à  $3,4 \times 10^4$  darks. Nous pensons que nos propres résultats coïncident assez bien avec de telles données.

En outre, les valeurs proposées par M<sup>me</sup> J. Vincent pour le bromoforme [54] et pour le chloroforme [85] sont en plein accord avec les nôtres.

Par ailleurs, l'intensité a été mesurée à l'état gazeux dans le cas du chloroforme [86] :  $A_{\text{gaz}} = 2,7 \times 10^4$  darks, ce qui, avec nos mesures, donne

$$A_{\text{liq.}}/A_{\text{gaz}} = 3,3/2,7 = 1,2,$$

chiffre comparable à la valeur théorique 1,3 obtenue précédemment.

TABLEAU XXIII

|                   | Mesures<br>par réflexion |                | Mesures<br>par dispersion |          | Mesures<br>de Lisitsa &<br>Tsyashchenko [84] |
|-------------------|--------------------------|----------------|---------------------------|----------|----------------------------------------------|
| CHCl <sub>3</sub> | 3,4 [81]                 | 3,3 (nos rés.) | 2,8 [81]                  | 3,2 [85] | 1,7                                          |
| CHBr <sub>3</sub> | 2,1 [81]                 | 1,6 (nos rés.) | 1,75 [54]                 |          | 1,1                                          |

3. *Sulfure de carbone.* — Cette bande, située dans une région très étudiée de l'infrarouge, a donné lieu à de très fréquentes mesures de son intensité.

En phase liquide nous citerons tout d'abord les valeurs obtenues par des méthodes de dispersion. En premier lieu, Ferguson & Kagarise [64] annoncent  $7,35 \times 10^4$  darks, puis Schatz [63]  $7,5 \times 10^4$  darks. Nous-même, en appliquant la méthode de calcul utilisée par M<sup>me</sup> J. Vincent aux valeurs de l'indice de réfraction calculées par Pfund [56] en dehors de la bande, avons effectué une détermination qui donne la valeur de  $7,85 \times 10^4$  darks.

Par des mesures de pouvoir réflecteur, Schatz & *al.* [81] donnaient une valeur de  $10,8 \times 10^4$  darks mais, tout récemment, ils effectuaient une nouvelle détermination au moyen de la méthode de Robinson & Price et ils obtenaient  $7,7 \times 10^4$  darks [61].

La valeur  $8,4 \times 10^4$  darks, que nous avons obtenue, est donc légèrement supérieure à celles que proposent les divers auteurs. Mais la précision, prévue pour toute mesure d'intensité, montre que cette valeur reste malgré tout dans les limites prévues.

En phase gazeuse, nous citerons trois valeurs extrêmement voisines :

$$5,67 \times 10^4 \text{ darks [87]}, \quad 5,58 \times 10^4 \text{ darks [88]}, \quad 5,78 \times 10^4 \text{ darks [89]}.$$

Toutes ces valeurs sont en plein accord.

Nous obtenons, pour le rapport d'intensité dans les deux phases,

$$A_{\text{liq.}}/A_{\text{gaz}} = 8,4/5,7 = 1,5,$$

valeur assez voisine de la valeur 1,4 prévue.

4. *Tétrachlorure de carbone.* — Dans ce cas nous avons appliqué la formule (12)

pour le calcul de l'intensité, car il est difficile d'attribuer une valeur à l'indice entre les deux bandes. Une telle approximation ne présente pas ici toutes les conditions de garantie requises, puisqu'il s'agit de bandes très fortes, présentant certainement une interaction importante.

Nous obtenons, dans ces conditions :

pour  $\nu = 784 \text{ cm}^{-1}$ ,  $A = 3 \times 10^4$  darks

et pour  $\nu = 760 \text{ cm}^{-1}$ ,  $A = 2,5 \times 10^4$  darks,

ce qui donne un total, pour les deux bandes, de  $5,5 \times 10^4$  darks. Ce résultat est supérieur d'environ 20 % aux valeurs fournies par d'autres auteurs [61, 85, 90]. Le chiffre que nous annonçons est donc certainement supérieur à la valeur réelle.

**5. Autres substances.** — Nous n'avons aucune donnée concernant l'intensité de la bande de  $600 \text{ cm}^{-1}$  du tétrachlorure de silicium.

Des mesures par dispersion, effectuées à notre laboratoire [66], donnent pour l'intensité de la bande  $\nu_{\text{NO}_2}$  du nitrométhane, en phase liquide,  $3,4 \times 10^4$ , valeur en accord avec notre résultat.

Des mesures en solution ont été effectuées très récemment aux Etats-Unis pour les dérivés monohalogénés du benzène [91]. L'ordre de grandeur est tout à fait le même que le nôtre, mais nous n'essaierons pas ici de faire une étude comparée des valeurs d'intensité à l'état liquide et en solution.

Nous pouvons dégager de ces résultats quelques points principaux.

a) La théorie classique de la dispersion nous donne une bonne approximation de la représentation des constantes optiques, pour des bandes intenses de liquides organiques. La forme des courbes est tout à fait similaire et, compte tenu de la précision, les formules de Ketteler et Helmholtz, telles que nous les avons utilisées, sont tout à fait valables.

b) Il n'est pas possible, à l'heure actuelle, de tirer des conclusions très nouvelles pour la largeur d'une bande d'absorption à l'état liquide et aucune interprétation ne peut s'effectuer, mais nous avons pu évaluer cette grandeur pour un grand nombre de constituants.

c) Pour les mesures d'intensité, la méthode paraît être intéressante pour des bandes aussi fortes.

d) Les variations d'intensité et de position de la bande, lorsqu'on passe de l'état gazeux à l'état liquide, s'effectuent bien dans le sens voulu. Mais quantitativement les résultats ne sont pas assez précis pour juger valablement de l'approximation proposée.

## CONCLUSION

Après un bref rappel des différentes théories de la dispersion et l'exposé des relations entre certaines constantes physiques, nous avons passé en revue diverses méthodes de mesure des constantes optiques.

Cette étude bibliographique, qui portait presque exclusivement sur les méthodes par réflexion dans le cas de fortes absorptions, ne nous a pas permis de trouver une méthode tout à fait adaptée au problème que nous désirions résoudre : la

mesure des constantes optiques à l'intérieur des bandes les plus intenses de certains liquides organiques.

A cet effet, nous avons mis au point une méthode nouvelle qui, pour un certain nombre de cas, nous a donné toute satisfaction.

La plus importante partie de nos résultats consiste, évidemment, dans l'exposé des variations des indices de réfraction et d'absorption pour des bandes de vibration intenses. Ainsi, dans certains cas, l'indice d'absorption prend des valeurs supérieures à 1 et même il atteint une valeur de 2,4 pour le tétrachlorure de silicium. Il est donc très intéressant de connaître, quantitativement, la valeur de telles anomalies de dispersion.

Ces données nous ont permis, en outre, de constater que la représentation classique, formulée par Ketteler et Helmholtz, décrit, de façon suffisamment précise, la variation de ces constantes.

Ensuite, nous obtenons les valeurs des fréquences propres de vibration, des largeurs de bande et des intensités.

Nous n'avons, d'ailleurs, qu'abordé ces sujets et nous pensons que nos résultats, en particulier ceux qui concernent les largeurs de bande, pourront donner lieu, par la suite, à des développements soit expérimentaux, soit théoriques. Cette quantité est, en effet, dans l'infrarouge, très peu mesurée et pas du tout interprétée pour les substances liquides.

Nous pensons aussi que nos résultats expérimentaux pourront se montrer utiles dans l'étude de la comparaison des milieux dispersés et condensés.

Je prie M<sup>r</sup> René Lucas, membre de l'Institut, qui a bien voulu m'admettre au Laboratoire de Recherches Physiques de la Sorbonne et m'a fait l'honneur de présider mon jury de thèse, de trouver ici l'expression de mes très sincères remerciements.

Je suis très heureuse d'exprimer ici ma profonde gratitude à M<sup>r</sup> Jean Lecomte, membre de l'Institut, pour sa direction bienveillante et efficace, pendant tout mon travail de recherches.

Je remercie aussi M<sup>r</sup> Lennuier qui a bien voulu s'intéresser à ce travail et participer au jury.

Toute ma reconnaissance, la plus vive et la plus amicale s'adresse à M<sup>me</sup> Vincent, qui n'a jamais cessé de me prodiguer de nombreux et précieux conseils, pour l'attention avec laquelle elle a suivi mon travail et pour tous ses encouragements.

Je remercie tous les membres de l'équipe infrarouge pour l'aide efficace et amicale que j'ai toujours trouvée auprès d'eux. Parmi ceux-ci je tiens à citer particulièrement M<sup>lles</sup> Jacob, Loisel et Morandat.

Tous mes remerciements vont aussi à M<sup>me</sup> Devaux-Morin et à M<sup>me</sup> Lenain pour les nombreux polissages optiques qu'elles ont effectués à mon intention.

#### RÉFÉRENCES

- [ 1 ] W. SELLMEIER, *Pogg. Ann.*, t. **143**, 1871, p. 271 ; t. **145**, 1872, p. 399 et 520 ; t. **147**, 1872, p. 386.
- [ 2 ] H. V. HELMHOLTZ, *Pogg. Ann.*, t. **154**, 1875, p. 582.
- [ 3 ] E. KETTELER, *Theoretische Optik*, Braunschweig, 1885.
- [ 4 ] P. DRUDE, *Ann. Physik*, t. **14**, 1904, p. 936.
- [ 5 ] H. A. LORENTZ, *The theory of electrons*, éd. Teubner, Leipzig, 1910.

- [ 7] P. DEBYE, Polar molecules, éd. Dover, New York, 1929.
- [ 8] L. ONSAGER, *Jl Amer. chem. Soc.*, t. **58**, 1936, p. 1486.
- [ 9] J. G. KIRKWOOD, *Jl chem. Physics*, t. **4**, 1936, p. 592.
- [10] L. ROSENFELD, Théorie des électrons, éd. Hermann, Paris, 1951.
- [11] J. BARRIOL, Les moments dipolaires, éd. Gauthier-Villars, Paris, 1957.
- [12] C. J. F. BOETTCHER, Theory of electric polarisation, éd. Elsevier, Amsterdam, 1952.
- [13] H. FRÖHLICH, Theory of dielectrics, éd. Clarendon Press, Oxford, 1950.
- [14] J. C. SLATER & N. H. FRANCK, Electromagnetism, éd. McGraw-Hill, New York, 1947.
- [15] N. H. A. KRAMERS, *Atti Congresso Intern. Fis.*, t. **5**, 1927, p. 544.
- [16] R. de L. KRONIG, *Jl opt. Soc. Amer.*, t. **12**, 1926, p. 547.
- [17] N. G. VAN KAMPEN, *Jl Phys.* [8], t. **22**, 1961, p. 179.
- [18] J. S. TOLL, *Phys. Review*, t. **104**, 1956, p. 1760.
- [19] B. GROSS, *Phys. Review*, t. **59**, 1941, p. 748.
- [20] M<sup>me</sup> J. VINCENT-GEISSE, *Jl Phys.* [8], t. **24**, 1963, p. 259.
- [21] V. M. CENTENO, *Jl opt. Soc. Amer.*, t. **31**, 1941, p. 244.
- [22] M. P. LISITSA & Iu. P. TSIASHCHENKO, *Opt. i Spekr.*, t. **6**, 1959, p. 397.
- [23] T. S. MOSS, Optical properties of semi-conductors, éd. Butterworths, London, 1961.
- [24] C. BOECKNER, *Jl opt. Soc. Amer.*, t. **19**, 1925, p. 7.
- [25] R. TOUSEY, *Jl opt. Soc. Amer.*, t. **29**, 1939, p. 235.
- [26] J. R. COLLINS & R. O. BOCK, *Rev. sci. Instrum.*, t. **14**, 1943, p. 135.
- [27] I. SIMON, *Jl opt. Soc. Amer.*, t. **41**, 1951, p. 336.
- [28] D. G. AVERY, *Proc. phys. Soc. [B]*, t. **65**, 1952, p. 425.
- [29] F. ABELES, *Proc. phys. Soc. [B]*, t. **65**, 1952, p. 996.
- [30] J. FAHRENFORT, *Spectrochim. Acta*, t. **17**, 1961, p. 698 ;  
J. FAHRENFORT & W. M. WISSER, *Spectrochim. Acta*, t. **18**, 1962, p. 1103.
- [31] C. HAAS, Thèse, Amsterdam, 1956.
- [32] B. PIRIOU & F. CABANNES, *C. r. Ac. Sc.*, t. **255**, 1962, p. 2932.
- [33] T. S. ROBINSON, *Proc. phys. Soc. [B]*, t. **65**, 1952, p. 910.
- [34] T. S. ROBINSON & W. C. PRICE, *Proc. phys. Soc. [B]*, t. **66**, 1953, p. 969 ; *Mol. Spectr. Inst. of Petroleum*, 1955, p. 211.
- [35] P. H. SMITH, *Electronics*, 1939, p. 29 et 1944, p. 130.
- [36] H. W. DE BODE, Network analysis and feedback amplifier design, éd. D. van Nostrand Co., New York, 1945.
- [37] L. D. KISLOVSKII, *Opt. i Spekr.*, t. **1**, 1956, p. 672.
- [38] M. HAAS & G. B. M. SUTHERLAND, *Proc. Royal Soc. [A]*, t. **236**, 1956, p. 427.
- [39] F. ABELES & J.-P. MATHIEU, *Ann. Physique* [13], t. **3**, 1958, p. 5.
- [40] G. R. ANDERSON & W. B. PERSON, *Jl chem. Physics*, t. **36**, 1962, p. 62.
- [41] M. DEBEAU, *C. r. Ac. Sc.*, t. **256**, 1963, p. 109.
- [42] L. D. KISLOVSKII, *Opt. i Spekr.*, t. **7**, 1959, p. 209.
- [43] J. K. WILMSHURST & S. SENDEROFF, *Jl chem. Physics*, t. **35**, 1961, p. 1078 et 1800 ; t. **36**, 1962, p. 2415.
- [44] F. ABELES, *Ann. Physique* [12], t. **5**, 1950, p. 596 et 706.
- [45] M<sup>me</sup> J. VINCENT-GEISSE & J. LECOMTE, *Rev. univ. Mines*, t. **15**, 1959, p. 527 ; *Appl. Optics*, t. **1**, 1962, p. 1575.
- [46] T. P. KRAYET, K. H. L. PESKINA & N. N. PRIBYTKOVA, *Izv. Akad. Nauk SSSR [Ser. Fiz.]*, t. **12**, 1948, p. 504.
- [47] G. P. SKORNIKOV & M. M. KIRILLOVA, *Opt. i Spekr.*, t. **6**, 1959, p. 159.
- [48] C. MONCUI & H. POULET, *Jl Phys.* [8], t. **23**, 1962, p. 353.
- [49] F. GANS & M<sup>lle</sup> G. DEWULF, *C. r. Ac. Sc.*, t. **243**, 1956, p. 1857.
- [50] P. N. SCHATZ, *Jl chem. Physics*, t. **32**, 1960, p. 894.
- [51] M<sup>me</sup> J. VINCENT-GEISSE, *Rev. Opt.*, t. **37**, 1958, p. 295.
- [52] D. C. CRONMEYER & L. R. SPANBERGER, *Jl opt. Soc. Amer.*, t. **51**, 1961, p. 1061.
- [53] M. A. PITTMAN, *Jl opt. Soc. Amer.*, t. **29**, 1939, p. 358.
- [54] M<sup>me</sup> J. VINCENT-GEISSE & J. A. LADD, *Spectrochim. Acta*, t. **17**, 1961, p. 627.
- [55] R. E. KAGARISE, *Jl opt. Soc. Amer.*, t. **50**, 1960, p. 36.
- [56] A. H. PFUND, *Jl opt. Soc. Amer.*, t. **25**, 1935, p. 352.
- [57] M<sup>me</sup> J. RAMADIER-DELBÈS, *Jl Phys.* [8], t. **13**, 1952, p. 47.
- [58] R. E. KAGARISE, *Jl chem. Physics*, t. **31**, 1959, p. 1258.
- [59] M. P. LISITSA & Yu. P. TSYASHCHENKO, *Pribery Tekh. Eksper. SSSR*, t. **4**, 1959, p. 108.
- [60] V. S. LIBOV & N. G. BAKHSHEV, *Opt. i Spekr.*, t. **16**, 1964, p. 12.
- [61] D. W. BARNES & P. N. SCHATZ, *Jl chem. Physics*, t. **38**, 1963, p. 2662.
- [62] M<sup>me</sup> J. RAMADIER-DELBÈS, *C. r. Ac. Sc.*, t. **232**, 1951, p. 1920.
- [63] P. N. SCHATZ, *Jl chem. Physics*, t. **29**, 1958, p. 959.
- [64] E. E. FERGUSON & R. E. KAGARISE, *Jl chem. Physics*, t. **31**, 1959, p. 236.
- [65] H. MARVIN, *Phys. Review*, t. **34**, 1912, p. 161.
- [66] F. CORDIER, Diplôme d'Etudes Supérieures, Paris, 1964.
- [67] J. LECOMTE, *Hanbuch der Physik*, éd. Springer, Berlin, 1958, t. **26**.
- [68] G. HERZBERG, Molecular spectra and molecular structure, éd. D. van Nostrand Co., New York, 1945, t. **2**.
- [69] E. B. WILSON Jr, *Phys. Review*, t. **45**, 1934, p. 705.
- [70] C. R. BAILEY, J. B. HALL, C. K. INGOLD & J. W. THOMPSON, *Jl chem. Soc.*, 1936, p. 931.

- [71] D. H. WHIFFEN, *Jl chem. Soc.*, 1956, p. 1350.
- [72] K. NAÏTO, I. NAKAGAWA, K. KUSATANI, I. ICHISIMA & S. I. MIZUSHIMA, *Jl chem. Physics*, t. **23**, 1955, p. 1907.
- [73] M. MAGAT, *Jl Chim. phys.* t. **45**, 1948, p. 93.
- [74] E. K. PLYLER & N. ACQUISTA, *Jl opt. Soc. Amer.*, t. **44**, 1954, p. 505.
- [75] P. A. GIGUERE & K. B. HARVEY, *Canad. Jl Chem.*, t. **34**, 1956, p. 798.
- [76] M<sup>me</sup> J. VINCENT-GEISSE, Communication personnelle.
- [77] R. J. W. LE FEYRE & N. RAO, *Austr. Jl Chem.*, t. **8**, 1955, p. 39.
- [78] S. R. POLO & M. K. WILSON, *Jl chem. Physics*, t. **23**, 1955, p. 2376.
- [79] K. H. ILLINGER & C. P. SMYTH, *Jl chem. Physics*, t. **35**, 1961, p. 392.
- [80] I. C. HISATSUNE & E. S. JAYADEVAPPA, *Jl chem. Physics*, t. **32**, 1960, p. 565.
- [81] P. N. SCHATZ, S. MAEDA, J. L. HOLLENBERG & D. A. DOWS, *Jl chem. Physics*, t. **34**, 1961, p. 175.
- [82] H. SPEDDING & D. H. WHIFFEN, *Proc. Royal Soc. [A]*, t. **238**, 1956, p. 245.
- [83] N. E. GAPONOVA, M. P. LISITSA, Yu. P. TSYASHCHENKO, *Opt. i Spekr.*, t. **8**, 1960, p. 245.
- [84] M. P. LISITSA & Yu. P. TSYASHCHENKO, *Opt. i Spekr.*, t. **10**, 1961, p. 80.
- [85] M<sup>mes</sup> J. VINCENT-GEISSE & M. CAMEO, *C. r. Ac. Sc.*, t. **252**, 1961, p. 1579.
- [86] J. MORCILLO, J. HERRANZ & J. FERNANDEZ-BIARGE, *Spectrochim. Acta*, t. **15**, 1959, p. 110.
- [87] D. Z. ROBINSON, *Jl chem. Physics*, t. **19**, 1951, p. 881.
- [88] R. KIYAMA & K. OZAWA, *Rev. Phys. Chem. Japan*, t. **25**, 1955, p. 40.
- [89] D. C. MCKEAN, H. J. CALLOMON & H. W. THOMPSON, *Jl chem. Physics*, t. **20**, 1952, p. 520.
- [90] S. MAEDA & P. N. SCHATZ, *Jl chem. Physics*, t. **36**, 1962, p. 571.
- [91] A. R. H. COLE & A. J. MICHELL, *Spectrochim. Acta*, t. **20**, 1964, p. 739.



## DEUXIÈME THÈSE

---

Propositions données par la Faculté

### **Relations de Kramers Kronig**

Vu et approuvé :

*Paris, le 2 Décembre 1964*

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

**Marc ZAMANSKY**

Vu et Permis d'imprimer :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

**Jean ROCHE**

|                               |                                                                            |                               |                                                |
|-------------------------------|----------------------------------------------------------------------------|-------------------------------|------------------------------------------------|
| M. JULIA .....                | T Etudes des Moléculaires complexes.                                       | CHEVAUGEON .....              | T Botanique (Orsay).                           |
| LENDER .....                  | T Biol. Animale SPCN (Orsay).                                              | KAHANE .....                  | T Mathématiques (Orsay).                       |
| MAGAT .....                   | T Physico-Chimie des radio-éléments.                                       | SAMUEL .....                  | T Mathématiques ENS féminines.                 |
| Mlle QUINTIN .....            | T Electrochimie.                                                           | KOURGANOFF .....              | T Astronomie (Orsay).                          |
| MONOD .....                   | T Chimie du métabolisme.                                                   | THIERY .....                  | T Mécanique céleste.                           |
| BENOIT .....                  | T Physiol. animale (Orsay).                                                | ABELES .....                  | T Physique SPCN.                               |
| DE POSSEL .....               | T Analyse numérique.                                                       | AMAT .....                    | T Physique PCB.                                |
| CHARLOT .....                 | T Chimie analytique.                                                       | AUBOIN .....                  | T Géologie.                                    |
| LEMEE .....                   | T Ecologie Vég. (Orsay).                                                   | Mme BENOIT-GUEU-<br>TAL ..... | T Phys. Nucléaire et radioactivité (Orsay).    |
| GUERIN .....                  | T Chimie MPC (Orsay).                                                      | BOUGIS .....                  | T Biologie marine (Villefranche/               |
| CHATELET M. ....              | T Chimie PCB.                                                              | Mer.                          |                                                |
| JEAN .....                    | T Physique Nucl. (Orsay).                                                  | BRUHAT .....                  | T Mathématiques MPC.                           |
| MATTLER .....                 | T Physique SPCN.                                                           | BRUNN .....                   | T Géologie historique (Orsay).                 |
| BERGERARD .....               | T Zoologie (Orsay).                                                        | CHABBAL .....                 | T Physique MGP (Orsay).                        |
| BERTEIN .....                 | T Electronique (Orsay).                                                    | DEHEUVELS .....               | T Mathématique Propé.                          |
| BOUSSIÈRES .....              | T Radiochimie.                                                             | D'ESPAGNAT .....              | T Physique théorique (Orsay).                  |
| Mme COUTURE .....             | T Thermo. et Méca. Physique.                                               | FURON .....                   | T Géologie SPCN.                               |
| ELENBERGER .....              | T Géologie des grandes régions du globe.                                   | Mme GANS .....                | T Génétique.                                   |
| FRANC .....                   | T Biologie animale PCB.                                                    | GENEVES .....                 | T Biologie végétale PCB.                       |
| SCHNELL .....                 | T Botanique tropicale.                                                     | GUILBERT .....                | T Physique (CUS Orléans).                      |
| STOLKOWSKI .....              | T Physiologie végétale.                                                    | HUPE .....                    | T Pétrographie.                                |
| ACHER .....                   | T Chimie Biologique.                                                       | HOLLANDE .....                | T Biologie générale.                           |
| BAUDOIN .....                 | T Biologie animale PCB.                                                    | LIONS .....                   | T Analyse numérique.                           |
| BEAUMONT .....                | T Biologie animale SPCN.                                                   | MAITTE .....                  | T Chimie PCB.                                  |
| BLAMONT .....                 | T Géophysique-ionosphère.                                                  | MEYER .....                   | T Physique propédeutique.                      |
| BOURREAU .....                | T Botanique.                                                               | NICOLAS .....                 | T Géologie appliquée.                          |
| CURIE D. ....                 | T Physique MGP.                                                            | PANIGEL .....                 | T Biologie générale.                           |
| DURAND-DELGA .....            | T Géologie.                                                                | RAVIER .....                  | T Pétrographie.                                |
| FREON .....                   | T Chimie organique (Orsay).                                                | ROSEAU .....                  | T Méca. théor. des fluides.                    |
| HELLER .....                  | T Physiol. végétale.                                                       | ROUBINE .....                 | T Electronique.                                |
| TORTRAT .....                 | T Calcul des Probabilités.                                                 | SILBER .....                  | T Chimie PCB.                                  |
| CAILLEUX .....                | T Géologie (SPCN).                                                         | UEBERSFELD .....              | T Electronique.                                |
| MAGNAN .....                  | T Physique SPCN.                                                           | YVON .....                    | T Théories Physiques.                          |
| DAUDEL .....                  | T Mécanique ondulatoire appli. à la chimie Théor. et à la Phys. Nucléaire. | HERVE .....                   | T Mathématiques.                               |
|                               |                                                                            | NERON .....                   | T Mathémat. MPC (Orsay).                       |
|                               |                                                                            | Mme PECKER-WI-<br>MEL .....   | T Astrophysique.                               |
| Mlle FOURCROY ...             | T Biologie végét. SPCN.                                                    | BALKANSKY .....               | T Physique MPC.                                |
| Mme CHOQUET-BRU-<br>HAT ..... | T Mécan. Analytique et Méca. céleste.                                      | LE CORRE .....                | T Electricité.                                 |
| Mlle VEIL .....               | T Physiologie générale.                                                    | DELcroix .....                | T Physique théorique (Orsay).                  |
| LWOFF .....                   | T Microbiologie.                                                           | GOURDIN .....                 | T Phys. Théor. des Hautes-Energies (Orsay).    |
| SIESTRUNCK .....              | T Mécan. Phys. et Expér.                                                   | LEHMANN .....                 | T Phys. Exp. des Hautes Energies (Orsay).      |
| LACOMBE .....                 | T Métallurgie des métaux Nucléaires (Orsay).                               | NATAF .....                   | T Physique nucléaire et radioactivité (Orsay). |
| BROCHARD .....                | T Physique PCB (Orsay).                                                    | ECHALIER .....                | T Biologie animale PCB.                        |
| CABANNES .....                | T Mécanique générale.                                                      | BARRAUD .....                 | T Physiologie cellulaire.                      |
| LESIEUR .....                 | T Mathématiques I (Orsay).                                                 | LIORET .....                  | T Physiologie végét. Orsay.                    |
| MAZET .....                   | T Méca. générale (Orsay).                                                  | DARS .....                    | T Géologie struc. et Géol. appli-<br>quée.     |
| CAIRE .....                   | T Géographie phys. et Géol. Dynamique.                                     | CAMEFORT .....                | T Botanique (agrégation).                      |
| COMOLET .....                 | T Mécanique des Fluides.                                                   | VICHNIEWSKY .....             | T Mécanique industrielle.                      |
| CORABOEUF .....               | T Physiol. animale (Orsay).                                                | BLAQUIÈRE .....               | T Electronique (Orsay).                        |
| DELLOUE .....                 | T Physique de l'exosphère.                                                 | ARNOUS .....                  | T Physique théorique.                          |
| GORENFLOT .....               | T Botanique II (Orsay).                                                    | TATIBOUET .....               | T Chimie (CSU Orléans).                        |
| HOUILLOIN .....               | T Biologie animale PCB.                                                    | MALLIAVIN .....               | T Mathématique propé. (Orsay).                 |
| JULLIEN J. ....               | T Chimie SPCN (Orsay).                                                     | GAUDEMAR .....                | T Chimie Propé.                                |
| MALGRANGE .....               | T Technique Math. de la Physique (Orsay).                                  | PEREZ Y JORBA .....           | T Phys. Exp. des Hautes énergies (Orsay).      |
| OLIVIER .....                 | T Antropologie.                                                            | DAVID .....                   | T Chimie (Agrég. Orsay).                       |
| NOZERAN .....                 | T Botanique II (Orsay).                                                    | BROUSSE .....                 | T Mécanique théorique.                         |
| BLANC-LAPIERRE ..             | T Phys. ENS (Orsay).                                                       | RÖSCH .....                   | T Astronomie.                                  |

Le Secrétaire Général..... R. POULLAIN.



